

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 51.

1. Ueber die elliptische Polarisation  
im reflectirten Lichte.*I. Theil: Die Einwirkung fremder Oberflächenschichten; von K. E. F. Schmidt.<sup>1)</sup>*

Die Theorie des an vollkommen durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes führt bekanntlich darauf, dass linear polarisirtes Licht unter allen Einfallswinkeln von einem solchen Medium linear polarisirt reflectirt wird; sie gibt mit ziemlicher Annäherung die Intensitätsverhältnisse im reflectirten Lichte und eine sprungweise Phasenänderung von  $\frac{1}{2}\lambda$  der  $\perp$  gegen die  $\parallel$  zur Einfallsebene polarisirten Componente beim Polarisationswinkel.

Die experimentellen Arbeiten Airys und Jamins<sup>2)</sup> haben aber gezeigt, dass alle durchsichtigen Medien ein zu beiden Seiten des Polarisationswinkels sich ausbreitendes Gebiet haben, in dem das reflectirte Licht *elliptisch* polarisirt ist.

Diese Resultate sind in neuerer Zeit vielfach angezweifelt und zuerst von Voigt, später in ausgiebigster Weise von Drude<sup>3)</sup> auf die Einwirkung einer Politurschicht geschoben worden. Drude hat einerseits durch Versuche an Spaltflächen von Steinsalz und Kalkspath, bei denen er eine fast verschwindende elliptische Polarisation im reflectirten Lichte fand, andererseits durch absichtliche Verunreinigungen der Spaltflächen durch Politur- und andere Mittel seine Ansichten zu erhärten gesucht. Zu dem kommen noch Versuche von Lord Rayleigh<sup>4)</sup> und Röntgen<sup>5)</sup>

1) Ausführliche Mittheilung der in den Sitzungsber. der Berl. Akad. L, 1041—1048 veröffentlichten Resultate.

2) Airy, Philos. Magazin. 3. Ser. 1. p. 25. 1833; Jamin, Ann. de chim. et de phys. 3. Ser. 29. p. 263.

3) Voigt, Wied. Ann. 23. p. 121; Drude, Wied. Ann. 36. p. 532; 38. p. 265.

4) Lord Rayleigh, Phil. Magaz. (5) 33. p. 1.

5) Röntgen, Wied. Ann. 46. 152.

an ganz reinen Wasseroberflächen, welche auch kaum merkbare elliptische Polarisation im reflectirten Lichte ergaben.

Obgleich diese Versuche zunächst sehr geeignet scheinen, die Beobachtungen Jamins auf zufällige und unvermeidliche Störungen zurückzuführen und damit die Theorie zu retten, so steigen bei eingehenderem Betrachten der Jamin'schen Beobachtungszahlen doch ernste Bedenken auf. Es blickt durch Jamins Versuchsreihen eine Gesetzmässigkeit durch, welche, obgleich nicht völlig von ihm aufgedeckt, doch hinreicht, Zweifel an der Ansicht zu erregen, dass die Erscheinung von solchen secundären Ursachen erzeugt ist. Diese Zweifel werden bestärkt durch die Untersuchungen Wernicke's über den Einfluss des Polituremittels. Wernicke<sup>1)</sup> fand, dass eine frisch polirte Glasfläche ein *geringeres* Ellipticitätsgebiet<sup>2)</sup> für das reflectirte Licht ergiebt, als wenn die Fläche vom Polirmittel befreit wird.

Ich selbst habe das bisher von der Theorie nicht erklärte Phänomen dadurch weiter aufzuklären versucht, dass ich einen *Zusammenhang der Erscheinung mit den optischen Constanten der betreffenden Substanz zu ermitteln trachtete*. Einen solchen glaube ich beim Kalkspath<sup>3)</sup> erwiesen zu haben, indem meine Beobachtungen bei dieser Substanz für die zur extraordinären Welle gehörende Ellipticitätsconstanten eine bemerkenswerthe Abhängigkeit von der Neigung der Spiegelfläche gegen die optische Axe ergaben; während eine  $\parallel$  zur Spaltfläche polirte Fläche eine *Verzögerung* der  $\perp$  Componente zeigte, ergab eine  $\parallel$  zur optischen Axe polirte Fläche eine *Beschleunigung* dieser Componente.

Eine ausgedehnte Untersuchung an den in ihrer Zusammensetzung so verschiedenen Jenenser Gläsern schien mir weiterhin geeignet, unsere Kenntnisse über die Reflexionserscheinungen zu vervollständigen.

Bevor ich jedoch diese Aufgabe in Angriff nehmen konnte, war eine eingehendere Untersuchung des Einflusses der Polituremittel auf die Erscheinung notwendig. Die bis jetzt vorliegenden Resultate sind nicht umfangreich genug und widersprechen sich zum Theil.

1) Wernicke, Wied. Ann. 30. p. 402.

2) So werde ich im Folgenden das Winkelgebiet nennen, in dem die elliptische Polarisation messbare Werthe liefert (vgl. darüber II. Theil).

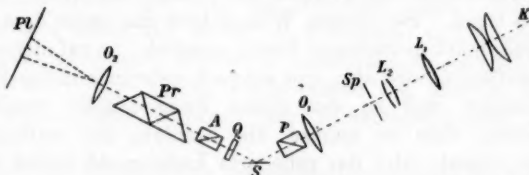
3) Schmidt, Wied. Ann. 37. p. 353.



Um die Erscheinung für Licht verschiedener Schwingungsdauer verfolgen zu können, verwendete ich nicht wie früher den Babinet'schen Compensator, sondern beobachtete nach einer neuen Methode unter folgender Anordnung der Apparate:

### 1. Die Beobachtungsmethode und ihre Fehlerquellen.

Das Licht des electrischen Flammenbogens  $K$  wurde durch den Condensor und zwei Projectionslinsen  $L_1$  und  $L_2$  auf den im Focus der Collimatorlinse  $O_1$  befindlichen Spalt  $Sp$  geworfen. Durch den Polarisator  $P$ , linear polarisirt, gelangte das streng parallele Strahlenbündel auf den Spiegel  $S$  und von dort reflectirt zu der Quarzplatte  $Q$ , nach deren Durchdringung es den Analysator  $A$  und den Prismensatz mit gerader Durchsicht  $Pr$  durchsetzte. Endlich durchleite das Licht noch



die Objectivlinse  $O_2$ , um dann auf der in ihrer Brennebene befindlichen photographischen Platte  $Pl$  aufgefangen zu werden.

Um die Anordnung durchzuführen, liess ich an dem von Schmidt und Haensch gelieferten Spectralapparat (Modell nach Victor v. Lang)<sup>1)</sup> von der genannten Firma statt des Beobachtungsrohres eine photographische Camera anbringen, welche vorn das analysirende Nicol, den Prismensatz und die Objectivlinse enthielt und hinten eine Metallplatte trug, auf der die Cassette in Schlittenführung senkrecht zur optischen Axe der Linse, parallel mit sich selbst, verschoben werden konnte. Um die Focusdifferenz verschiedener Farben ausgleichen zu können, hatte ich die Platte um eine verticale Axe beweglich anbringen lassen; die nothwendigen Drehungen

1) An dem genannten Modell habe ich sehr häufig vermisst, dass der Prismensatz nicht für sich allein ohne gleichzeitiges Mitdrehen des Theilkreises bewegt werden kann. Es wäre das eine wünschenswerthe Verbesserung des sonst vorzüglich angeordneten Modells.

geschahen mit Hülfe zweier Stellschrauben, die gleichzeitig durch Druck die Platte in der erforderlichen Lage feststellten. Die Metallplatte hatte in der Mitte eine rechteckige Oeffnung von solcher Breite, das aus dem mittleren Theile des Spectrums ein Streif von ca. 3—4 mm Höhe ausgeschnitten und so diffuses und unregelmässig in den Nicols reflectirtes Nebenlicht vermieden wurde. Feine über die Oeffnung gezogene Parallelfäden aus dünnem Platindrahte dienten als Marken. Durch Lederdichtung war die bewegliche Platte mit der Camera lichtdicht verbunden. Die Cassette, von geeigneter Construction erlaubte eine Beobachtungslupe für die nothwendigen Ocular-einstellungen anzubringen, und war für eine Plattengrösse  $35 \times 65$  mm eingerichtet.

Die zur Untersuchung gelangenden *Spiegelflächen* bildeten die Grenzebenen von Prismen mit einem brechenden Winkel von 30 Grad. Bei diesem Winkel tritt das unter dem Polarisationswinkel gebrochene Licht ziemlich  $\perp$  auf die zweite Prismenfläche, wird also, nur schwach reflectirt, in das Prisma zurücktreten und an der ersten Prismenfläche wieder so gebrochen, dass es nahezu die Richtung des auffallenden Lichtes nimmt, also das reflectirte Licht nicht weiter beeinflusst. Ausserdem konnten die optischen Constanten der bei Prismenform zur Untersuchung gelangenden Gläser, wenn nötig, controlirt werden.

Die Prismen wurden auf einem Krystallträger befestigt und so justirt, dass das reflectirte Licht genau auf die Mitte der Analysatoröffnung fiel. Die Brennweite der *Objectivlinse*  $O_1$  betrug 25 cm, der Linse  $O_2$  40 cm, damit die Dispersion des Lichtes und damit die Verschiebungen der Interferenzstreifen im Spectrum genügend gross wurden. Die *Nicols* hatten grade Endflächen und waren auf guten Planparallelismus gearbeitet.

Der *Prismensatz* (mit gerader Durchsicht *Pr*) bestand aus drei Glaskörpern, seine Vorderderfläche war durch eine Blende bis auf eine kleine rechteckige Oeffnung abgeblendet.

Das ursprünglich angebrachte mit Zimmtäthyläther gefüllte Prisma, das ausserordentlich klare Bilder mit beträchtlicher Dispersion lieferte, musste leider wegen der durch Temperaturschwankung hervorgerufenen Dispersionsänderungen

verworfen werden. Die anfänglich geplante Genauigkeit der Messungen (auf  $0,001 \lambda$ ) wurde durch die wesentlich geringere Dispersion des Amici'schen Glasprismas erheblich auf  $0,002$  bis  $0,003 \lambda$  herabgedrückt.

Die Quarzplatte  $Q$  hatte eine Dicke von  $0,4887$  mm, war parallel zur optischen Axe geschliffen und diese stand  $\perp$  zur Einfallsebene des Lichtes. Da es während der Beobachtungen nöthig war, die photographische Camera wiederholt mit dem gewöhnlichen Beobachtungsrohr auszutauschen, so hatte ich die Quarzplatte nicht an der Camera, sondern an einem mit dem beweglichen Arme des Spectralapparates verbundenen Träger befestigen lassen, so dass sie ständig in der justirten Stellung blieb, wodurch die beim Austausch unvermeidlichen Orientirungsfehler ausgeschlossen waren. Die Quarzplatte war hinreichend leicht um eine zur optischen Linse  $\parallel$  Richtung drehbar und wurde mit Hülfe von Polarisator und Analysator unter Benutzung einer intensiven Lichtquelle so gedreht, dass ihre optische Axe  $\perp$  zur Einfallsebene des Lichtes stand. Diese Lage wurde während der Versuchszeit nicht mehr geändert.

Die  $\parallel$  zur Einfallsebene polarisirte Componente des Lichtes durchlief also die Platte als ausserordentliche, die  $\perp$  zu der Ebene polarisirte als ordentliche Welle. Beide mussten einen der optischen Länge entsprechenden Gangunterschied erfahren, der durch  $d(n_e - n_o)/\lambda$  bestimmt ist, wenn  $d$  die Dicke der Quarzplatte,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $(n_e - n_o)$  die zugehörige Differenz der Brechungsexponenten bedeuten. Bei der vorhandenen Plattendicke war die Phasendifferenz für die beiden Wellen gleich

$$\frac{22}{2} \text{ Wellenlängen für } \lambda_1 = 4219,7 \text{ \AA.-E.}$$

$$\frac{21}{2} \quad \quad \quad \text{,,} \quad \quad \quad \lambda_2 = 4390,8$$

$$\frac{20}{2} \quad \quad \quad \text{,,} \quad \quad \quad \lambda_3 = 4562,8$$

In dem spectral zerlegten Lichte müssen also bei gekreuzten Nicols an den  $\lambda_1, \lambda_2$  etc. entsprechenden Stellen, bei parallelen Nicols bei  $\lambda_3$  etc. dunkle Interferenzstreifen auftreten. Kommt nun auf irgend eine neue Weise Phasenänderung in

das auf die Platte fallende Licht, so müssen bei *Beschleunigung* der  $\perp$  Componente die Interferenzstreifen nach *blau*, bei *Verzögerung* nach *roth* rücken.

Ist z. B. die hinzutretende Phasendifferenz gleich  $0,2\lambda$ , so wird Licht der Wellenlänge  $\lambda_2$  nicht mehr  $21/2$  sondern  $21,4/2$ , dagegen Licht der Welle

$$\lambda = \frac{d(n_e - n_o)}{21/2 - 0,2} = 4476,0 \text{ A.-E.}$$

$21/2$  Wellenlängen Unterschied zeigen, weshalb nun der Streif XXI an dieser Stelle auftreten muss. Der Kürze wegen bezeichne ich im Folgenden die mit einem Gangunterschied von  $22/2$ ,  $21/2$  etc. versehenen Interferenzstreifen durch XXII, XXI etc.

Aus der angeführten Formel folgt dann unter der in weiten Grenzen richtigen Voraussetzung, dass die durch Reflexion erzeugte Phasenänderung für benachbarte Spectralgebiete identisch ist, ohne weiteres die Grösse der Aenderung; man hat nur einfach den Werth, bei dem der Streif bei Reflexion unter einem bestimmten Winkel auftritt und das zugehörige  $n_e - n_o$  zu ermitteln. Berechnet man dann  $k = d \cdot (n_e - n_o) / \lambda$ , so wird der Unterschied  $(19/2 - k)$  z. B. für den XIX Interferenzstreifen die Phasenänderung direct in  $\lambda$  angeben.

#### Fehlerquellen.

Die grosse Empfindlichkeit der Methode erforderte eine sorgfältige Voruntersuchung, um über die möglichen Fehlerquellen ins Klare zu kommen.

1. Die *Anwendung von zwei Projectionslinsen* hat sich bei der beschriebenen Anordnung als sehr bequem erwiesen, indem die bei der meist über 3 Stunden ausgedehnten Versuchszeit nothwendigen Nachregulirungen der Lampe leicht und sicher durchzuführen waren. Die erste Linse hatte eine Brennweite von 25 cm die zweite von 20 cm, das auf den Spalt fallende Lichtbündel hatte also starke Convergenz. Es war fraglich, ob sich unter diesen Umständen nicht Fehler einschlichen, die durch den nicht ohne weiteres constant zu erhaltenden Abstand der Projectionslinsen erzeugt werden konnten, so dass dadurch eine Verschiebung der Interferenzstreifen hervorgerufen wurde. Um recht beträchtliche Unterschiede in der Convergenz der projectirten Strahlenbündel zu haben, liess ich

das Licht einmal nur durch die erste, dann durch beide Projectionslinsen auf den Spalt fallen und liess, um Verhältnisse zu haben, die bei den Versuchen auftraten, das Licht unter  $80^\circ$  von einem Crownlase reflectiren.

Für die Abstände der Streifen von der 4. Cyanlinie in Trommeltheilen der Messschraube (vgl. Seite 426) erhielt ich

		XIX	XXI
bei Anwendung	einer Projectionslinse	1115	2558
	zweier Projectionslinsen	1107	2558

also bis auf die Beobachtungsfehler übereinstimmende Werthe.

In gleicher Weise überzeugte ich mich, dass *schiefer Auffall* des auf den Spalt projecirten Lichtes keinen Einfluss auf die Lage der Streifen hatte.

Bei starker seitlicher Beleuchtung des Spaltes traten die gleichen Zahlen wie bei guter centraler Beleuchtung auf, wie folgende Werthe zeigen

		XIX	XXI
Beleuchtung	linksseitig schief	3345,5	1112,6
	central	3344,4	1112,4
		3346,6	1110,5
	rechtsseitig schief	3341,4	1107,8

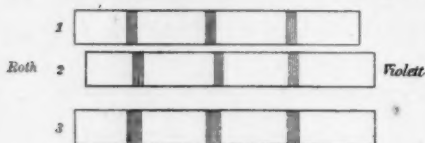
2. Von sehr wesentlichem Einflusse auf die Streifenlage erwies sich die *Spaltweite*. Veränderungen von 0,02 mm genügten, um merkliche Verschiebungen der Streifen zu erzeugen, wie aus folgenden Beobachtungen zu ersehen ist:

	Spaltweite	XIX	XX	XXI	XXIII
gerade Durchsicht	a mm	278,5	1098,0	1852,1	2545,6
	a + 0,019 mm	272,5	1090	1842,1	2536,4
	a + 0,019 mm	263,2	1086,4	1853,2	2541
(ohne Phasenänderung)					

Den Grund zu dieser Erscheinung fand ich in der durch einseitige Spalterweiterung — nur eine Spaltbacke war beweglich — gegebenen unsymmetrischen Verlängerung des Spectrums. Denken wir uns eine ideale Lichtlinie spectral zerlegt, so wird das Spectrum bei obiger Anordnung scharfe, schmale Inter-

ferenzstreifen zeigen. Fügen wir der Linie nach einer Seite weitere zu, so werden die zu den einzelnen Linien gehörenden Spectra seitlich gegen das erste verschoben und zum grössten Theile übereinanderfallen; infolgedessen müssen sich die Interferenzstreifen *einseitig* verbreitern. Bedeutet 1 in der Skizze das der linken, 2 das der rechten Spaltgrenze zugehörnde Spectrum, so wird 3 das resultirende Spectrum sein und die beobachtete Verschiebung der Streifen wird leicht verständlich. Wegen dieser Verschiebung musste ich meine ursprüngliche Absicht, bei der Reflexion in der Nähe des Polarisationswinkels durch Spalterweiterung mehr Helligkeit zu erzielen, aufgeben und durch längere Exposition die geringere Lichtstärke zu compensiren suchen.

Es ist bei derartigen — in verschiedenen Untersuchungen vorkommenden — Versuchen also grosse Vorsicht nöthig. Der



Spalt war auch bei der mit  $(a + 0,19)$  mm bezeichneten Breite noch so wenig geöffnet, dass die durch Staubtheilchen etc.

hervorgerufenen Querlinien im Spectrum noch scharf hervortraten. Es muss daher auch bei Ausmessung der Linienspectra ein ähnlicher Einfluss auftreten, der bei hoher Genauigkeit nicht unmerklich bleiben kann.

Für feine Messungen werden sich nur Spalte mit zwei beweglichen Backen, die möglichst symmetrisch zur Mitte bewegt werden können, empfehlen.

3. Sehr empfindlich erwiesen sich *kleine Fehler* in der Einstellung der Theilkreise, wodurch das Licht *unter variabler Neigung auf den Prismensatz fiel und gleichzeitig die Diche der Interferenzplatte geändert wurde*. 20' Veränderung im Einfallswinkel verschob die Spectrallinien um  $546,3'$  gegen die Marken; da nun der Theilkreis Ablesungen bis auf höchstens  $10''$  gestattete, so war schon dadurch ein Fehler von mindestens  $4-5'$  von vornherein nicht ausgeschlossen, wenn man die Lage der Interferenzstreifen gegen die Marken ausmaass. Es war daher im Interesse der Genauigkeit durchaus nothwendig, die Messungen gegen die Fraunhofer'schen Linien



oder Spectrallinien zu messen. Da erstere nicht mit genügender Schärfe auf den Photogrammen zu erhalten waren, so war ich auf electrisches Licht angewiesen, das uns glücklicherweise auch bei Ausnützung der grössten Helligkeitsfläche — Kohlen unter  $45^{\circ}$  gegen die Condensoraxe und Benutzung der + Kohle — stets die Cyanlinien in hinreichender Intensität liefert, sodass sie auf den Photogrammen mit guter Schärfe auftreten. Diese habe ich bei sämtlichen Messungen als Marken benutzt.

Um dann die Dicke der Interferenzplatte für das durchgehende Licht *constant* zu halten, genügte die ständige Einstellung der gleichen Fadenmarke auf eine jener Linien, wie ich durch besondere Versuche feststellte, indem eine Veränderung des Einfallswinkels um  $25'$  nur eine Streifenverschiebung um  $12'$  zur Folge hatte und daher bei einem Einstellungsfehler von  $20''$  nur  $0,06'$  Lageänderung — also eine verschwindende Grösse — stattfand.

4. Die *Ermittelung der Phasendifferenz* mit Hülfe der Formel  $d(n_e - n_o)/\lambda$  erfordert genaue Kenntniss der vorkommenden Grössen.

Der Werth  $\lambda$  lässt sich, wie ich unten in § 5 zeigen werde, sehr genau bestimmen.

Der Werth  $d$  ist nur auf optischem Wege genau genug zu finden. Nach angenäherter Bestimmung der Dicke mit dem Dickenmesser lässt sich die Ordnung der Interferenzstreifen ermitteln und daraus ein genauerer Werth  $d$ .

Eine erste Messung führte hier mit Hülfe von drei Streifen auf die Werthe

$$\begin{array}{rcl} d & = & 0,48\ 774\ \text{mm (XXII)} \\ d & = & \quad 853\ \text{,, (XXI)} \\ d & = & \quad 896\ \text{,, (XX)} \\ \hline d & = & 0,48\ 841 \end{array}$$

Da die Abweichung vom Mittel  $0,00\ 067\ \text{mm}$  beträgt und eine um  $0,0001\ \text{mm}$  fehlerhafte Dickenmessung schon  $0,0022\ \lambda$  Fehler in der Bestimmung der Phase gibt, so genügte dieser Werth nicht. Den Grund der starken Abweichung konnte ich erst nach Kenntniss der in § 2 besprochenen Fehlerquelle angeben. In der That ergaben Messungen mit möglichst eng gestelltem Spalte die Werthe

$$\begin{array}{rcl}
 d & = & 0,48\ 860\ \text{mm}\ (\text{XXII}) \\
 d & = & 69\ \text{''}\ (\text{XXI}) \\
 d & = & 83\ \text{''}\ (\text{XX}) \\
 \hline
 d & = & 0,48\ 871
 \end{array}$$

also nur noch 0,000 12 Abweichung vom Mittel, sodass die absolute Bestimmung der Phasendifferenz bis auf 0,002  $\lambda$  genau erfolgt; für die Ermittlung der *Aenderung der Phase*, wo nur die *Differenzen* zweier um jene Grösse falsch bestimmten Werthe eingehen, kommt jener Fehler nicht mehr in Betracht.

Von gleicher Ordnung sind die Fehler, die durch ungenaue Kenntniss der Differenzen  $n_e - n_o$  in die Bestimmungen eingehen. Die von verschiedenen Beobachtern angegebenen Werthe weichen so stark ab, dass sie zu einer absoluten Phasenbestimmung nicht zu verwenden sind, dagegen in den hier vorkommenden Differenzen noch hinreichende Genauigkeit liefern.

Am zweckmässigsten calibriert man jedoch die Streifenverschiebungen mit Hülfe eines Compensators in Wellenlängen aus.

5. Die Ausmessung der photographischen Platten geschah mit Hülfe eines besonderen Messapparates. Eine horizontal an einem Stativ befestigte Lupe visirte das auf einem mit Mikrometerverschiebung versehenen Schlitten befestigte photographische Präparat an. Das Gesichtsfeld der Ocularlupe hatte ich infolge orientirender Vorversuche zur Erzielung höherer Genauigkeit bis auf eine sehr kleine rechteckige Oeffnung abgeblendet. Als Einstellmarken dienten zwei Parallelfäden aus feinem Drahte, in deren Mitte die Cyanlinien gebracht wurden, während die Interferenzstreifen so eingestellt wurden, dass die Fäden den hellsten Theil des Streifens einschlossen und sie selbst symmetrisch zu den Streifenrändern standen.

Die Platten selbst waren zum grössten Theil empfindliche Momentplatten von Gebhardt oder Lumière; letztere dienten wegen ihrer weit stärkeren Empfindlichkeit besonders zu Beobachtungen in der Nähe des Polarisationswinkels. Die Lichtempfindlichkeit reicht etwa bis  $\lambda = 5209,4\ \text{\AA}.$ -E. Sollten Aufnahmen über diese Linie hinaus erfolgen, so benutzte ich Eosinsilberplatten von Perutz, deren Maximalempfindlichkeit

weit nach gelb-grün gerückt ist, weshalb die im Blau liegenden Streifen bei gleicher Expositionszeit weniger scharf begrenzt, als bei den oben genannten Platten waren.

Die Expositionszeiten schwankten zwischen  $\frac{1}{2}$  und 30 Minuten.

War die Platte hinreichend belichtet, so liess sie bei geeigneter Entwicklung — meist unter starkem Bromkalizusatze — eine auch von chemischen Schleiern freie Hervorrufung zu. Die Interferenzstreifen erschienen dann in der Mitte glasklar, waren nicht zu breit und beiderseitig gut begrenzt, sodass sie sehr gut eingestellt werden konnten. Dass natürlich bei Aufnahmen in der Nähe des Polarisationswinkels trotz einer oft bis zu 30 m gesteigerten Exposition weniger gut ausgeprägte Streifen zu erhalten waren, liegt in den ungünstigen Lichtverhältnissen begründet.

Die *Einstellung auf die Streifen* ist mit überraschender Genauigkeit durchzuführen, wenn das Auge durch geeignete Schirme vor Nebenlicht geschützt ist und die Platte Licht von geeigneter Stärke nur von vorn erhält. Bei nicht ermüdetem Auge und guter Beleuchtung wichen die einzelnen Zahlen in einem Beobachtungssatze nur selten um fünf Trommeltheile ( $1^r = 0.005$  mm) ab, bei minder gut ausgeprägten Streifen kamen Abweichungen bis zu  $10^r$  vor. Waren die Abweichungen grösser, so wurden die Platten verworfen.

Für jeden Streifen wurden 5 Einzeleinstellungen gemacht.

Aus den auf ca. 500 Platten mit zwei Interferenzstreifen ausgedehnten Messungen ergibt sich, dass die Lage gut ausgeprägter Streifen bis auf  $2-3^r = 0.015$  mm genau anzugeben ist und dass daher Abweichungen in der Lage der Streifen bis  $5^r$  als in die Grenze der Beobachtungsfehler fallend zu betrachten sind.

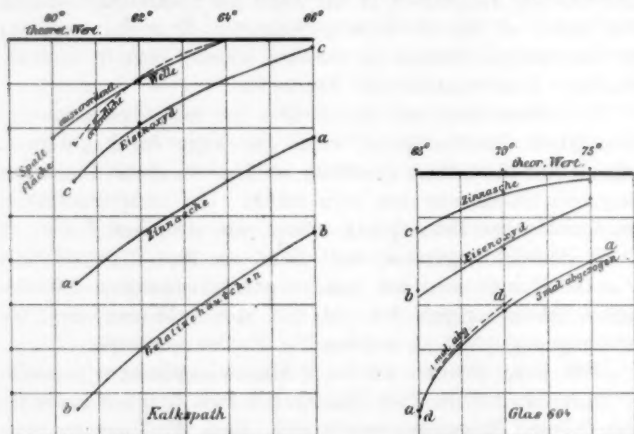
Durch wiederholte Messung der Fädendistanzen stellte ich dann noch fest, dass die empfindliche Schicht der Platten durch die Entwicklungsbäder etc. messbare Verziehnungen nicht erlitten, eine auch von den Potsdamer Astronomen constatirte Thatsache.

Die ausserordentlich scharfe Lagebestimmung der Streifen empfiehlt übrigens, die Photographie auch auf Messungen der

*Drehung der Polarisationsebene* anzuwenden. Eine von Magnus herrührende Methode bestimmt diese Grösse aus der Lageverschiebung eines dunklen Streifens, welcher durch eine  $\perp$  zur Axe geschliffene zwischen zwei Nicols angebrachte Quarzplatte im spectral zerlegten Lichte erzeugt wird. Würde man diese Verschiebungen photographisch fixiren, so liessen sich Drehungen bis mindestens  $0^{\circ}.003$  und wahrscheinlich noch genauer ermitteln.

## 2. Die Wirkung der Polirmittel.

Dass die Polirmittel einen wesentlichen Einfluss auf die Reflexionsconstanten haben, wies schon Seebeck<sup>1)</sup> nach, in-



dem er bei experimenteller Prüfung der von F. Neumann für Krystalle aufgestellten Theorie des Lichtes fand, dass die Formeln an Spaltflächen genaue Uebereinstimmung mit der Beobachtung zeigten und dass polirte Flächen des Kalkspath die grösste Annäherung an die Theorie ergaben, wenn sie mit Eisenoxyd polirt wurden, dass dagegen bei Politur mit anderen Mitteln beträchtlichere Abweichungen auftraten.

Die von Wernicke vorgeschlagene und geprüfte Methode, die Politurschichten durch Abziehen von Gelatinehäuten von den Spiegeln zu entfernen<sup>2)</sup>, ist als ein wesentlicher Fort-

1) Seebeck, Pogg. Ann. 21. p. 290. 1821.

2) Wernicke, Wied. Ann. 30. p. 462 f.

schritt zu bezeichnen. Sind auch nicht alle Substanzen mit dem gleichen Erfolge zu reinigen, so genügt die Methode doch für die grösste Zahl der Gläser und härteren Krystalle und ermöglicht eine ausgedehnte einwurfsfreie Experimentaluntersuchung der Reflexionserscheinungen.

Da Drude<sup>1)</sup> später entgegen Wernicke die Behauptung aufstellte, dass die Politurschichten auf keine Weise zu entfernen sind, so hielt ich eine nochmalige Untersuchung der Angelegenheit für nothwendig.

Ich theile zunächst die gemachten Beobachtungen mit, indem ich in den Tabellen die in Trommeltheilen ausgedrückten Abstände der Interferenzstreifen von den Cyanlinien angebe. Die Flächen wurden nacheinander einer unten angegebenen Behandlung und nach jeder Procedur der Messung unterworfen.

I. Leichtes Silicatflint<sup>2)</sup>  $O\ 154\ n_p = 1,5804$ .

1. Die Fläche mit Gelatine begossen und diese nach dem Hartwerden entfernt. (Fortsetzung siehe p. 430.)

Tabelle I.<sup>3)</sup>

Prisma  $0,154\ n_p = 1,5804$ . Leichtes Silicatflint.

Einfallswinkel	1. 1 mal abgezogen	2. noch 2 mal abgezogen	3. mit Wasser gewaschen und abgezogen	4. 3 <sup>m</sup> polirt	5. 1 mal abgezogen und 10 <sup>m</sup> polirt	6. noch 10 <sup>m</sup> polirt	7. 2 mal abgezogen	Ordnung der Interferenzstreifen
55°	— 2588 1163	— — —	3784 2582	3784 2577	— —	3777 2576,5	3784 2583,7	XVII XIX XXI
60°	3702 2472	3699,7 2469	3699 2472	3666,5 2435	3740 2516	3725 2890	3699 2465	XVII XIX XXI
65°	3740 2523	— —	3740 2518	— —	— —	— —	— —	XVII XIX XXI
80°	1062,4 3675 2457,3	— — —	1066,3 3678,5 2456,7	— — —	— — —	— — —	— — —	XVII XIX XXI

1) Drude, Wied. Ann. 36. p. 559

2) Die Präparate sind sämmtlich Jenenser Gläser. Die Zahlen beziehen sich auf die Schmelznummer.

3) Die Nullpunktstellungen der Streifen, wo keine Phasendifferenz vorhanden ist, sind 2540, XIX u. 1090, XXI und 1, Verschiebung entspricht 0,00072 bez. 0,00065  $\lambda$  Phasenänderung.

2. noch zweimal begossen und gleich nach dem zweiten Abzug gemessen. Einige Reste der Gelatine haften noch;

3. diese Reste im warmen destillirten Wasser entfernt; die Fläche mit Leitungswasser gewaschen, mit Gelatine begossen und nach Abzug ausgemessen;

4. Fläche 3 Min. mit rothem Eisenoxd polirt, mit Leitungswasser und destillirtem Wasser gewaschen, mit Fließpapier und Leinen getrocknet;

5. die Fläche abgezogen, 10 Min. polirt und wie in 4. weiterbehandelt.

6. noch 10 Min. polirt und wie in 4. weiterbehandelt;

7. zweimal abgezogen und gemessen. Beim zweiten Abzug wurde die Gelatine folgendermaßen entfernt.

## II. Schweres Silicatlith, 604, $n_F = 1,6860$ .

1. Aus der Werkstatt gelieferte polirte Fläche mit Wasser gewaschen und getrocknet;

2. Eisenoxypulver trocken an einzelnen Punkten des Spiegels aufgetupft;

3. Pulver in Aether suspendirt, mit Pinsel aufgetupft;

4. Fläche mit Aether abgespült, mit Leinen gereinigt und getrocknet;

5. Pulver wie in 3 an 5 Flecken aufgetupft;

6. noch 6 neue Flecken aufgetupft;

Tabelle II.

Prisma 604  $n_F = 1,6860$ .

Einfallswinkel	1. mit Wasser gewaschen	2. Eisenoxyd- pulver trock. aufgelegt	3. Pulver mit Aether aufgelegt	4. mit Aether gewaschen	5. Polirmittel mit Aether aufgetupft 5 Flecken	6. Polirmittel mit Aether aufgetupft 11 Flecken	7. Polirm. mit Aether aufg. gröss. Theil der Fläche	8. 8 mal abgezogen	Ordnung der Interferenzstreif.
55°	3834,5	—	3872	3838	—	—	—	—	XVII
	2647,5	—	2699	2650,5	—	—	—	2721,1	XIX
57°	3902,8	3907	3943	3891	3820	3816	3838	—	XVII
	2734	2736	2819	2729	2753	2747	2781	2818,7	XIX

Tabelle IIa.

Prisma 604.

Einfallswinkel	8. 3 mal abgezogen	9. 10 <sup>m</sup> mit Eisenoxyd polirt	10. 10 <sup>m</sup> mit Zinnasche polirt	11. 1 mal abgezogen	Ordnung
65°	981	1034,3	1062,1	977,7	XXI
70°	1027	1053,9	1078,6	1029,5	XXI
75°	1049,2	1070,7	1082,6	—	XXI



7. grössten Theil der Fläche betupft;
8. die Fläche dreimal abgezogen;
9. 10 Min. mit Eisenoxyd polirt;
10. abgezogen und 10 Min. mit Zinnasche polirt;
11. Einmal abgezogen.

III. Sillicaterown,  $O\ 20\ n_F = 1,5078$ .

1. Fläche abgezogen;
2. 10 Min. mit Zinnasche polirt;
3. 10 Min. mit Eisenoxyd polirt;

Tabelle III.

Prisma  $O\ 20$ ,  $n_F = 1,5078$ .

	abgezogen	Zinnasche	Eisenoxyd	
58	—	1076,2	—	} XXI
60	1089	1084	—	
61	—	1078	—	
63	—	—	1093	
70	1090	—	1085	
80	1089	—	1094	

IV. Schwerstes Bariumsillicaterown,  $O\ 1267\ n_F = 1,6202$ .

1. Die Fläche einmal abgezogen;
2. nach einigen Tagen hatte sich eine Oberflächenschicht, die das Blau erster Ordnung ( $d = 282 \times 10^{-6}$  mm) zeigte, gebildet, — an dieser gemessen;
3. 10 Min. polirt und abgezogen.

Tabelle IV.

Prisma 1267. Schwerstes Barium-Silicat-Crown.

	1.	2.	3.	
Einfalls- winkel	1 mal abgezogen	mit einer blaufarbigen Oberflächen- schicht be- deckt	polirt und 1 mal abgezogen	Ordnung
20°	2535 1078,2	— —	2546 1092	XIX XXI
30°	2532 1085,3	— —	2540 1088	XIX XXI
35°	— 1090,7	2532 1086,3	2540 1097	XIX XXI
40°	— —	2526 1080,4	— —	XIX XXI
50°	— 1108,3	2491,2 1096,3	2571 1127	XIX XXI

## V. Kalkspath.

1. Mit Zinnasche polirte Fläche aus der Werkstätte von Steeg und Reuter;
2. die Fläche mit Gelatine abgezogen; es blieb nach dem Abzuge ein feines mattes Häutchen;
3. die Fläche darauf 10 Min. mit Eisenoxyd polirt;
4. Vergleichsbeobachtungen an einer Spaltfläche.

Tabelle V.  
Kalkspath (XXI).

Ordentliche Welle

Ausserord.  
Welle

Einfallswinkel	1. mit Zinnasche polirt	2. 1 mal abgezogen	3. mit Eisenoxyd polirt	4. Spaltfläche	
60	—	—	—	—	1044,7
60,5	977,7	920,9	1024,7	1050,7	—
61	—	—	—	—	1063,5
62	—	—	1051,8	1070,6	1068,7
64	—	—	—	1089,5	1089,4
66	1055,2	1003	1083,6	1085,4	—

## VI. Prisma 604 mit einem dünnen Collodionhäutchen bedeckt.

Tabelle VI.

Collodionhäutchen. Prisma 604 (XXI).

Reine Fläche

Die Fläche mit einem  
Häutchen von  $1/40 \lambda_D$  Dicke

Einfallswinkel	Azimuth <sup>1)</sup>	Streifenabstand		Azimuth
50° 20'	101,3°	1181	1223	99,1°
53° 20'	97,3°	1244	1295	88,5°
56° 20'	94,3°	1399	662	82,8°
58° 20'	94,6°	1523	785	82,8°

## Resultate und Discussion der Beobachtungen.

Aus den in den Tabellen niedergelegten Beobachtungen lassen sich mit Sicherheit folgende Sätze ableiten:

1. Jede besonders in Verbindung mit Flüssigkeiten auf eine Fläche gebrachte Oberflächenschicht ändert die Reflexionsconstanten merklich. Die Aenderungen erfolgen ganz ungesetzmässig (vgl. Tabelle I, II, III).

1) Das Azimuth 90° des Polarisators befand sich bei 86,1°.

2. Diese Aenderungen können bei gleicher Behandlung einer Fläche wesentlich verschieden sein für gleichfarbiges Licht bei verschiedenen Winkel und für Licht verschiedener Farbe bei dem gleichen Winkel. Während z. B. beim Glase O 154 durch Politur kräftige Aenderungen für den Winkel  $60^\circ$  eintreten, sind sie beim Winkel  $55^\circ$  nur sehr klein.

3. Bei den Gläsern geben fremde Schichten nach meinen Beobachtungen zu Beschleunigung Anlass, während beim Kalkspath die gleiche Behandlung Verzögerung ergibt, in jenem Falle wird daher das Ellipticitätsgebiet kleiner in diesem grösser (vgl. die Figur p. 428).<sup>1)</sup>

4. In Uebereinstimmung mit Wernicke finde ich

*Bei fest zusammenhängenden Körpern, wie Flint- und hochbrechenden Crowngläsern, kann man durch den Abzug mit Gelatine einen unfehlbar constanten Zustand der Oberfläche erzielen, so dass für die Ellipticitätsconstanten des reflectirten Lichtes fest bestimmte und stets wieder zu erhaltene Werthe gefunden werden. (Vgl. die in Tab. I und IIa fett gedruckten Zahlen.)*

Besonders bei niedrigbrechenden Crowngläsern ist eine völlige Reinigung schwerer zu erzielen; meist gelingt es, durch alkalische Zusätze zur Gelatine die Reinigung befriedigend zu bewirken. Beim Kalkspath, bei dem wegen der stets durchzuführenden Vergleichsbeobachtungen an Spaltflächen, eine solche Reinigung von hohem Interesse wäre, ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, die Gelatine so zu modificiren, dass sie reine Flächen liefert.

Den Grund, dass das Wernicke'sche Gelatineverfahren nicht bei allen Substanzen zum Ziele führt, glaube ich in einer chemischen Einwirkung und dadurch erfolgenden Umänderung der Oberflächenschicht sehen zu sollen, der natürlich empfindliche Materialien wie Crowngläser, Kalkspath, Antimonglanz etc. in ganz anderer Weise wie härtere Substanzen ausgesetzt sind.

5. Die Einwirkung des Polirmittels liess sich bei dem von mir untersuchten Glase O 20 nur in dem Ellipticitätsgebiete und wenig über die Grenzen hinaus constatiren. Während

1) Graphische Darstellung der beobachteten Phasendifferenzen, die Reihenfolge der verschiedenen Behandlungen ist durch *a, b, c, d* angedeutet.

innerhalb des Gebietes starke Abweichungen beobachtet werden, treten an und in der Nähe der Grenzen nur geringe Werthe der Beschleunigung auf und diese sind ein *empfindliches Prüfmittel*, ob die Oberfläche rein oder noch mit einer fremden Schicht bedeckt ist. Bei dem Vorhandensein einer fremden Schicht bemerkt man nämlich in der Nähe der Grenze des Ellipticitätsgebietes noch Verschiebungen der Interferenzstreifen über den Nullpunkt hinaus und beobachtet entgegengesetzte Phasendifferenzen von einigen Tausendtheilen der Wellenlänge. Vgl. Tabelle III und IV. In der letzteren z. B. bleiben die Interferenzstreifen beim Uebergange von  $20^\circ$  zu  $30^\circ$  auf dem Nullpunkte bei der in Columnne 4 bezeichneten Versuchsreihe festliegen, während sie bei den in 1 notirten Beobachtungen von der negativen Seite durch den Nullpunkt auf die positive Seite treten; dadurch verkleinern sich die Grenzen des Ellipticitätsgebietes und man beobachtet beim Glase zu *geringe Ellipticität*.

Da wir beim Glase<sup>1)</sup> keine Controlle wie beim Kalkspath haben, ob die Beobachtungen an reinen Spiegeln angestellt sind, so sind wir auf Prüfmittel, auf die uns die Versuche selbst führen müssen, angewiesen. Als derartige *Criteria* für die Reinheit der Fläche möchte ich hinstellen:

1. Das Verweilen der Interferenzstreifen auf dem Nullpunkte beim Ueberschreiten der Grenze des Ellipticitätsgebietes.

2. Die wiederholt erhaltene völlige Constanz der beobachteten Phasendifferenz bei einer grösseren Zahl von Winkeln.

Um den Einwand zu widerlegen, dass vielleicht durch das Gelatineverfahren ein feines Häutchen auf dem Spiegel zurück bleibt und Anlass zu der beobachteten constanten bei vielen Gläsern beträchtlichen Ellipticität ist, überzog ich die Spiegel mit dünnen Collodionhäutchen. Schichten von  $\frac{1}{40}$  Wellenlänge Dicke genügten (wie Tabelle VI zeigt), um wesentliche Aenderungen in den Phasendifferenzen und *Azimuthen des polarisirten Lichtes* zu erzeugen.

1) Hr. Dr. Schott hatte die Liebenswürdigkeit, mir grössere Stücke eines Glashafens zu übersenden, bei denen ich die Absicht hatte, durch Abprengen genügend ebene Spiegel zu erhalten. Bisher sind aber keine hinreichend ebenen Flächen erhalten und ich musste daher vorläufig auf die gewünschte Vergleichung unpolirter Spiegel mit polirten verzichten.

Die geringste Dickenänderung der Schicht ruft nun gleich ganz wesentliche Aenderungen in den Phasendifferenzen hervor. Wollte man daher die Constanz an abgezogenen Spiegeln auf die oben genannte Weise deuten, so müsste man annehmen, dass stets eine Gelatineschicht von einer bis auf Millionstel des Millimeters übereinstimmenden Dicke sitzen bliebe.

Die Beobachtungen an derartigen über die Spiegel gezogenen feinen Häutchen scheinen mir noch manchen interessanten Aufschluss auch über Fragen der Molecularphysik zu versprechen. Ich gedenke darüber weitere Versuche durchzuführen.

Hier will ich noch auf folgenden aus den Beobachtungen folgenden Punkt hinweisen.

*Der Durchgang des Polarisators durch die 90°-Stellung, der für die mit Collodion überzogene Fläche zwischen 53° 20' und 56° 20' erfolgt, ist ein Zeichen, dass schon bei dieser geringen Schichtdicke das Collodion als Grenze auftritt.*

Der genannte Durchgang des Nicol durch die 90°-Stellung erfolgt stets beim Polarisationswinkel, dieser liegt aber für das betreffende Glas bei 59°, wir haben somit durch den Uebergang einen anderen Polarisationswinkel erhalten.

**3. Die Einwände Drudes gegen meine Beobachtungen am Kalkspath und seine Theorie der Oberflächenschichten.**

Drude hat gegen meine Beobachtungen am Kalkspath den Einwand der Unrichtigkeit erhoben<sup>1)</sup> und durch neue Versuche nachzuweisen gesucht, dass die elliptische Polarisation an frischen Spaltflächen fast verschwindend klein ist. Er hält infolgedessen die Wied. Ann. 36. p. 559 ausgesprochenen Sätze aufrecht, dass die Reflexion an Spaltflächen der Theorie gemäss erfolge und dass die an polirten Flächen beobachtete starke elliptische Polarisation auf der Wirkung der Polirmittel zurückzuführen sei.

Ich habe auf diese Einwände bisher nicht geantwortet, da mir daranlag, erst völlige Klarheit in die Frage zu bringen. Dazu bedurfte es nicht nur einer Aufklärung unserer am Kalkspath gefundenen Differenzen, sondern es musste durch sorgfältige und umfassende Versuche festgestellt werden, in

1) Drude, Wied. Ann. 48. p. 265 ff.

wieweit das Polirmittel denn überhaupt auf die Erscheinung wirkt. —

Nachdem ich durch neue Versuche mit einem ganz anderen Compensator und an neuen Spaltflächen meine Königsberger Zahlen im wesentlichen wieder erhalten, habe ich mich lange Zeit vergeblich bemüht, an der Hand der Drude'schen Angaben seine Beobachtungen zu wiederholen, um den Grund unserer Abweichungen zu ermitteln. Erst durch gemeinsame Arbeiten mit Drude in Göttingen, die uns leider nicht zur gewünschten Einigung führten, lernte ich seinen Apparat vollständig kennen und glaube nun erweisen zu können, dass *seine Resultate durch fehlerhafte Anordnung der Versuche getrübt sind*.

Drude lässt das Sonnenlicht von einem Heliostaten auf eine im Focus der Collimatorlinse befindliche runde Oeffnung von ca. 1 mm Durchmesser ohne Verwendung einer Projectionslinse fallen. Das  $\parallel$  Lichtbündel trifft dann die Objectivlinse und gelangt von dieser *convergent* gemacht zu dem Spiegel, der ziemlich *genau in Focalweite von der Linse absteht*. Von da geht es durch den Compensator in das auf  $\infty$  gestellte Beobachtungsrohr.

Die Convergenz des auf den Spiegel fallenden Lichtes hängt ausser von den Dimensionen der Oeffnung und der Focalweite der Linse auch noch von dem Umstande ab, dass die Sonne uns Licht zusendet, das unter einem Winkel von  $0,5^\circ$  *convergirt*.

Drude hat mir auf meine diesbezüglichen Einwände entgegnet, dass das auf  $\infty$  gestellte Fernrohr nur  $\parallel$  Strahlen auslese. Rein geometrisch genommen, ist dies völlig richtig. Ob wir aber in der vorliegenden Erscheinung rein geometrische Verhältnisse vor uns haben, erscheint mir, je eingehender ich mich mit der Discussion der Beobachtungen befasst habe, immer zweifelhafter.

Unter solchen Umständen ist es sehr bedenklich, Complicationen in den Versuch zu bringen, deren Wirkung gar nicht zu verfolgen ist.

Die von Drude zum Vergleich mit meinen Beobachtungen herangezogenen Zahlen sind ferner unter Stellungen des Analysators gewonnen, bei denen die Polarisationssebene des Nicols sehr kleine Winkel (bis 4 Grad) mit der Einfallsebene bildete. Unter diesen Umständen machen sich, wie ich früher gezeigt



habe<sup>1)</sup>, fehlerhafte Orientirungen der Quarzplatten im Compensator stark geltend, die bei der 45 Grad-Stellung des Nicols verschwinden. Durch zwei Messungsreihen bei symmetrisch zur Einfallsebene liegenden Nicolstellungen kann man diese Fehler sehr herabdrücken, aber beim Kalkspath sind diese Doppeleinstellungen wegen Verwendung von uniradialen Azimuthen ausgeschlossen und die Fehler gehen mit vollem Betrage in die Messungen.

Diesen beiden Umständen schiebe ich die kleineren Werthe der Drude'schen Zahlen zu.

Zum Beweise dieser Behauptungen führe ich zunächst an, dass Drude in seinen eigenen Zahlen Abweichungen hat, die die Grenze der Beobachtungsfehler weit überschreiten. An der gleichen Spaltfläche legte er folgende Zahlen für die in  $\lambda$  ausgedrückte Phasendifferenz  $A$  fest:

Einfallswinkel	$A = 45^\circ$ $\omega = 0^\circ$	$7^\circ$ und $4^\circ$ $4,7^\circ$	$45^\circ$ $- 90^\circ$	(Schmidt)	
$\varphi - 1^\circ$	$A = 0,007\lambda$	$= 0,003\lambda$	$= 0,006\lambda$	Neue Methode	Königsberger Zahlen
$\varphi - 0,5^\circ$	$A = 0,023\lambda$	$= 0,004\lambda$	$= 0,017\lambda$		
$\varphi + 0,5^\circ$	$A = 0,5 - \begin{cases} 0,022\lambda \\ 0,007\lambda \end{cases}$	$= 0,5 - \begin{cases} 0,018\lambda \\ 0,004\lambda \end{cases}$	$= 0,5 - \begin{cases} 0,021\lambda \\ 0,006\lambda \end{cases}$	—	—
$\varphi + 1^\circ$				—	—
$\varphi + 3,5^\circ$	$A = 0,5 - \begin{cases} 0 \\ 0 \end{cases}$	$= 0,5 - \begin{cases} 0 \\ 0 \end{cases}$	$= 0,5 - \begin{cases} 0 \\ 0 \end{cases}$	$= 0,5 - \begin{cases} 0,025\lambda \\ 0,012\lambda \end{cases}$	$= 0,5 - \begin{cases} 0,045\lambda \\ 0,028\lambda \end{cases}$
$\varphi + 3^\circ$					
$\varphi + 5,1^\circ$					

$\varphi$  = Polarisationswinkel,  $A$  = Analysatorstellung,  
 $\omega$  = Hauptschnittazimuth des Spiegels.

Kalkspath ist aber kein so inconstantes Material, dass Abweichungen von  $0,019\lambda$  zu erwarten stehen; ich kann diese nur durch die oben genannten Fehlerquellen erklären und werde auch durch die Unsymmetrie der mittleren Zahlen in der dritten Colonne bekräftigt.

Da Drude mir vorwarf, dass der von mir benutzte Compensator ungenaue Werthe liefert, so stellten wir auf meinen Vorschlag die gleichen Beobachtungen an der gleichen Glasfläche an. Die leicht aus der Tabelle VII zu ersehende gute Uebereinstimmung zwischen unseren Werthen dürfte die Unrichtigkeit seiner Behauptung erweisen.

1) Zeitschrift für Instrumentenkunde p. 439. 1891.

Tabelle VII.

Prisma 604.

	Analysator 45° gegen die Einfallsebene			Paralleles Licht		Convergentes Licht			
	Drude (Soleit-Comp.)	Schmidt (Babinet-Comp.)	aus Drudes Zahlen interpol.	Analysator ca. 3° gegen die Einfallsebene		Analysator ca. 3° gegen die Einfallsebene		Analysator ca. 45° gegen die Einfallsebene	
				I.	II.	I.	II.	I.	II.
54° 10'	—	0,048	—						
55°	0,061	—	—						
56°	—	—	0,088	0,072	(0,079) 0,086	<b>0,06</b>	(0,105) 0,150	0,085	(0,083) 0,082
57°	0,116	—	—						
57° 20'	—	<b>0,136</b>	<b>0,136</b>						
58°	0,175	—	—	0,181	(0,196) 0,211	<b>0,07</b>	(0,280) 0,383	0,190	(0,192) 0,195
59°	0,263	—	—						
59° 16'	0,314	—	—						
59° 30'	—	—	0,348	0,321	(0,340) 0,360	0,209	(0,327) <b>0,445</b>	0,348	(0,343) 0,338
60°	—	—	0,365	0,333	(0,356) 0,387	0,278	(0,350) <b>0,422</b>	0,367	(0,372) 0,378
60° 16'	0,383	—	—						
61° 16'	0,417	—	—						
62° 20'	—	<b>0,438</b>	<b>0,442</b>		Mittel				
63° 16'	0,448	—	—						
64° 50'	—	<b>0,464</b>	<b>0,472</b>						

Ich suchte dann noch an dem gleichen Spiegel zu zeigen, dass die Anwendung mit convergentem Lichte besonders bei kleinen Analysatorazimuthen Fehler zur Folge haben müsste.

Die Tabelle, welche wieder die Werthe der Phasendifferenz in Bruchtheilen von  $\lambda$  gibt, zeigt deutlich die Unterschiede für convergentes und paralleles Licht, besonders in der vierten Columne, wo die Stellung des Nicols im ersten Quadranten gänzlich andere Werthe als im zweiten Quadranten liefert und in beiden Fällen weit *kleinere* Werthe auftreten, als sie unter fehlerfreier Anordnung von uns beiden gefunden sind.

Diese Zahlen verlaufen qualitativ gleich den Drude'schen. Ich glaube damit erwiesen zu haben, dass die von ihm am Kalkspath gefundenen Zahlen zu klein sind.

Die mit der neuen Methode ermittelten und p. 437 mitgetheilten Zahlen ergeben, dass die durch meine Königsberger Beobachtungen ermittelte Grenze des Ellipticitätsgebietes richtig bestimmt ist, aber die Werthe für die Ellipticität an der Grenze aus dem p. 437 angegebenen Grunde zu gross ausgefallen

sind. Näher als  $1\frac{1}{2}^\circ$  konnte ich wegen der geringen Lichtstärke nicht an den Polarisationswinkel herankommen. Die graphische Darstellung des Verlaufes der Ellipticität unter Zugrundelegung der neuen Werthe macht es jedoch wahrscheinlich, dass die mit dem Compensator in der Nähe des Polarisationswinkels ermittelten Werthe nicht weit von der Wirklichkeit abweichen.

Mit Sicherheit ergeben die neuen Beobachtungen, die ich wiederholt bestätigen konnte, dass die Drude'schen Werthe für die Ellipticität am Kalkspath zu klein sind und dass der Kalkspath ein viel grösseres Ellipticitätsgebiet besitzt, als es Drude ermittelt hat.

Eingehendere Untersuchungen besonders an verschiedenen gegen die optische Axe orientirten Spiegelflächen will ich ausführen, sobald mir auch beim Kalkspath eine völlige Reinigung der Flächen vom Polirmittel gelungen ist. Augenblicklich kam es mir nur darauf an; aufs Neue zu erweisen, dass die Spaltflächen Werthe für die Ellipticität ergeben, die keineswegs verschwindend sind und dass infolge dessen die Reflexion nicht gemäss der Theorie erfolgt.

Den p. 432—434 angestellten Discussionen möchte ich hier noch einige Bemerkungen zufügen. Drude<sup>1)</sup> hat unter sehr allgemeinen Annahmen eine geometrische Theorie — vielfache Reflexion — der Oberflächenschichten entwickelt. Die p. 875 abgeleitete Schlussformel verlangt, dass Medien vom gleichen Brechungsindex in gleicher Weise vom gleichen Polirmittel afficirt werden. Meine Beobachtungen am Kalkspath und dem Prisma 604, deren Indices ( $n_p$ ) 1;6679 bez. 1,6860 sind, ergeben eine Beschleunigung beim Glase, also ein Kleinerwerden der Ellipticität, eine Verzögerung beim Spathe, also ein Grösserwerden der Ellipticität durch die Polirsichten, ein Resultat, was dem von Drude theoretisch abgeleiteten widerspricht.

Es erscheint mir nach allen Beobachtungen höchst zweifelhaft, ob wir uns überhaupt die Vorstellung zu bilden haben, dass ein polirter Spiegel einen Ueberzug einer etwa aus feinstem Glas- und Polirstaub bestehenden Schicht enthält, in deren Innern vielfache Reflexionen die elliptische Polarisation erzeugen.

1) Drude, Wied. Ann. 36. p. 865 ff. 1889.

Wie könnten sonst die Streifen in der Nullstellung bei Reflexion beobachtet werden, die sie nur zeigen, wenn keine Phasendifferenz auftritt?

Wie sollten wir uns die stets nach Politur und Gelatineabzug wieder zu erhaltende Constanz der Werthe für die Phasendifferenz erklären, wenn diese durch solche Schichten von stets variirender Dicke entstanden?

Wie sollte man ferner die Beobachtung deuten, dass eine polirte Fläche Aenderungen in der Phasendifferenz nicht bei allen Winkeln und nicht gleichzeitig für Licht aller Farben zu zeigen braucht?

Wie sollen wir endlich das Polirmittel für eine Erscheinung verantwortlich machen, und ihm die Abweichungen von der Theorie zuschieben, da uns sämtliche Beobachtungen am Glas zeigen, dass bei Flächen, an denen noch Politurstaub haftet, eine *Annäherung an die Theorie erfolgt, also die Politur gerade das Gegentheil von dem erzeugt, was sie leisten soll?*

---

Ich fasse das Resultat der vorliegenden Arbeit dahin zusammen:

*Wir sind durch keine Beobachtung berechtigt, anzunehmen, dass die Erscheinung der elliptischen Polarisation in dem an polirten Flächen reflectirten Lichte durch Politurschichten hervorgerufen ist; die an dem Spiegel haftende Politur ist nur im Stande, Aenderungen in dem Phänomen zu erzeugen. Die Constanz der an zweckmässig gereinigten Spiegeln beobachteten Werthe für die Ellipticität des Lichtes führt uns zu der Annahme, dass wir eine gesetzmässig sich abspielende Erscheinung vor uns haben, für welche die Theorie, eine Erklärung bisher zu liefern, nicht im Stande war.*

Halle a. S., Physik. Institut, December 1893.

---

**2. Bemerkungen zu Hrn. Paschen's  
Abhandlung „Ueber die Emission erhitzter Gase“;  
von E. Pringsheim.**

---

In seiner Arbeit „Ueber die Emission erhitzter Gase“ glaubt Hr. Paschen <sup>1)</sup> eine Frage entschieden zu haben, welche von Hittorf <sup>2)</sup> und W. Siemens <sup>3)</sup> aufgeworfen worden ist, und mit der auch ich mich in meinen letzten Arbeiten <sup>4)</sup> beschäftigt habe. Die beiden genannten Autoren haben gezeigt, dass Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen, welche die der nichtleuchtenden Bunsenflamme weit übertreffen, keine sichtbaren Strahlen aussenden und haben daraus geschlossen, dass das von den Flammen ausgehende Licht nicht eine Folge der hohen Temperatur ist, sondern unmittelbar durch die chemische Action entsteht. Daran schloss sich die weitere Frage, ob Gase überhaupt die Eigenschaft haben durch blosse Temperaturerhöhung zur Emission von Lichtstrahlen veranlasst zu werden; dass die obengenannten Gase Wärmestrahlen in Folge ihrer Temperatur aussenden, das hat Siemens, allerdings auf Grund nicht ganz einwandfreier Versuche, angenommen. Meine eigenen Untersuchungen bezogen sich auf Metaldämpfe, sie haben gezeigt, dass sich überall, wo wir die spectrale Lichtemission an metallischen Dämpfen beobachten können, die Mitwirkung chemischer oder electricischer Processe nachweisen lässt, und ferner, dass das Leuchten der Na- und Li-Dämpfe ohne electriche Entladungen bei Temperaturen, bei denen sie in Flammen ein lebhaftes Licht aussenden, nicht eine Folge der Temperatur ist, sondern lediglich durch den chemischen Process hervorgebracht wird. Da wir demnach keinen einzigen Vorgang kennen, bei welchem ein Gas durch blosse Tem-

1) Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409. 1893.

2) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 587. 1879 u. 19. p. 73. 1883.

3) W. Siemens, Wied. Ann. 18. p. 311. 1883.

4) E. Pringsheim, Wied. Ann. 45. p. 428. 1892 u. 49. p. 347. 1893.

peraturerhöhung ohne Mitwirkung electricischer oder chemischer Processe Licht aussendet, und da wir andererseits sehen, dass electricische oder chemische Actionen allein, ohne Mitwirkung der Temperatur, das Leuchten von Gasen veranlassen können, so glaubte ich mich zu der Aeusserung berechtigt: die Annahme, dass Gase durch blosse Temperaturerhöhung leuchten können, ist eine weder aus experimentellen noch aus theoretischen Gründen nothwendige Hypothese.

Unter dem „Leuchten“ der Gase habe ich in meinen citirten Arbeiten immer nur das Aussenden des *Linien*spectrums gasförmiger Elemente verstanden, weil sich meine Versuche nur auf dieses bezogen haben; wie es mit dem *Banden*spectrum steht, darüber habe ich keine auf eigene Beobachtungen gegründete Meinung. Jedoch haben auch diejenigen Bandenspectra, welche sich in Linien auflösen lassen, einen so vollständig anderen Charakter, als die *Linien*spectra der Elemente<sup>1)</sup>, dass es an sich nicht undenkbar wäre, für die Entstehung der Bandenspectren eine Ursache zuzulassen, welche wir bei den *Linien*spectren ausschliessen. Ganz unzulässig aber ist es, die für das *Linien*spectrum der Elemente gewonnenen Anschauungen unmittelbar auf jedes discontinuirliche Spectrum zu übertragen. Dies thut Hr. Paschen, indem er schreibt<sup>2)</sup>: „Unter dem ‚characteristischen‘ Spectrum oder dem ‚Spectrallicht‘ scheint Hr. Pringsheim nur die gewöhnlich beobachteten

1) Auch Hr. H. Kayser sieht zwischen *Linien*- und *Banden*spectrum einen *qualitativen* Unterschied. (Winkelmann's Handbuch der Physik 2. p. 421.) An der gleichen Stelle (p. 426 f.) äussert Hr. Kayser Bedenken gegen meine Anschauung. Der einzig thatsächliche Einwand den er macht, liegt in den Worten: „Auch der Umstand, dass wir einige Spectra in Emission und Absorption kennen, — und bei letzterer kann von chemischer Wirkung doch keine Rede sein — ist gegen Pringsheim beweisend. Es wäre hier das Cyanspectrum und ein Spectrum des Jods zu nennen.“ Die beiden angeführten Spectra sind Bandenspectra. Was das Cyanspectrum beweisen soll, welches meines Wissens nicht bei chemisch definirtem Cyan, sondern nur während des Verbrennungsprocesses beobachtet worden ist, vermag ich nicht zu erkennen. Das Absorptionsspectrum des Jods tritt bei Temperaturen auf, bei welchen zweifellos eine lebhafte chemische Umlagerung der Jodmoleküle vor sich geht, welche sich durch Veränderung der Dampfdichte mit der Temperatur bemerklich macht.

2) l. c. p. 410 f.



Metallinien<sup>1)</sup> zu verstehen, z. B. beim Natrium die D-Linien. Die Pringsheim'sche Anschauung hätte aber keinen Sinn, wenn wir darunter etwas anderes, als irgend ein discontinuirliches Spectrum verstehen sollten.“ Ob meine Anschauung Sinn hat oder nicht, darüber zu discutiren, sehe ich mich nicht veranlasst, aber gegen die in dem angeführten Satze willkürlich vorgenommene Extrapolation meiner Ansicht muss ich mich entschieden verwahren. „Discontinuirliche“ Spectra kommen auch bei festen und flüssigen Körpern vor, hier handelt es sich nur um charakteristische Gas- also *Linien*-spectra.

Bevor ich jedoch auf die Frage eingehe, welcher Classe von Spectren die von Hrn. Paschen gefundene Emission von Kohlensäure und Wasserdampf angehört, möchte ich zunächst einmal untersuchen, welche neuen Beweise seine Arbeit für die Thatsache beigebracht hat, dass die ultraroth Emission dieser Gase discontinuirlich und eine blosse Funktion der Temperatur ist. Die Versuche von Tyndall, Magnus und Röntgen<sup>2)</sup> hatten gezeigt, dass Kohlensäure und Wasserdampf Wärmestrahlen absorbiren und in erhitztem Zustande emittiren, H. W. Julius<sup>3)</sup> hat nachgewiesen, dass diese Gase bei ihrer Entstehung in der Flamme charakteristische Emissionsspectra im Ultraroth zeigen, und Ångström<sup>4)</sup> hat gefunden, dass Kohlensäure ein Absorptionsspectrum besitzt mit einem Maximum zwischen  $\lambda = 3,5$  und  $\lambda = 5,4 \mu$  (welches mit dem von Julius gefundenen Emissionsmaximum übereinstimmt) und einem schwächeren zwischen  $\lambda = 2,3$  und  $\lambda = 2,8 \mu$ . Da somit erwiesen war, dass diese Gase ein charakteristisches Absorptionsspectrum haben, dass sie bei ihrer Entstehung in der Flamme ein diesem entsprechendes Emissionsspectrum aussenden und

1) Diese Auslegung ist allerdings etwas zu eng, da ich keinen Grund sehe, zwischen den „gewöhnlich“ und den nicht gewöhnlich beobachteten Linien einen Unterschied zu machen. Jedoch wird diese Einschränkung durch den folgenden Satz des Hrn. Paschen mehr als aufgehoben.

2) Röntgen, Wied. Ann. 23. p. 1 u. 259. 1884.

3) H. W. Julius, Arch. Néed. des sciences exactes. 22. p. 310. 1888. Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Berlin 1890.

4) Ångström, Deutsche Revue. 1. p. 597. 1892.

dass sie endlich bei Erhitzung durch Berührung mit heissen Metallen Wärmestrahlen emittiren, so konnte gar kein Zweifel darüber bestehen, dass das Spectrum dieser Wärmestrahlen dem Absorptionsspectrum der beiden Gase und ihrem Emissionspectrum in den Flammen genau entsprechen musste. Hr. Paschen gebührt das Verdienst, diese Thatsache, an deren Richtigkeit von vornherein niemand zweifeln konnte, mit ausserordentlich feinen Hilfsmitteln qualitativ und quantitativ nachgewiesen zu haben; das ist ein schöner Erfolg der Experimentirkunst, welcher unsere Kenntniss der ultrarother Spectra wesentlich gefördert hat, kann aber für die Beurtheilung des eigentlichen Problems keine neuen Gesichtspunkte liefern.

Noch in einer anderen Beziehung glaubt Hr. Paschen für die Widerlegung der von ihm bekämpften Ansicht neue Gründe beigebracht zu haben. Er glaubt nämlich, man könne im Sinne jener Auffassung, welche er fälschlich mir zuschreibt, den Einwand machen, dass die untersuchten Gase bei der Berührung mit den heissen Metallen nicht nur erwärmt, sondern auch theilweise dissociirt werden, und dass diese Dissociation als die Ursache des Leuchtens zu betrachten sei. Diesen Einwand sucht er dadurch zu entkräften, dass er die Emission bis zu möglichst niedrigen Temperaturen hinab verfolgt. Er findet, dass die  $\text{CO}_2$ , welche bei der Temperatur von  $842^\circ \text{C}$ . im Emissionsmaximum einen Ausschlag seines Galvanometers von 566 Scalentheilen verursacht, mit sinkender Temperatur nur sehr allmählich an Energie abnimmt, sodass noch bei der Temperatur von  $114^\circ$  ein Ausschlag von 3 Scalentheilen zu beobachten ist. Daraus schliesst er, dass die Dissociation nicht die Ursache der Emission sein kann, denn: „es ist nicht möglich, noch eine Dissociation im gewöhnlichen Sinne anzunehmen, wenn  $\text{CO}_2$  nur mit Platin von  $120^\circ$  in Berührung kommt“. Dieser Schlussfolgerung scheint mir jede Beweiskraft zu fehlen. Die früher angewandte Methode zum Nachweis der Dissociation durch die Dampfdichte gestattete bei einer Temperatur von  $1700^\circ$  eben spurenweise die Dissociation zu erkennen. Wenn nun die auf der Strahlung beruhende Methode des Hrn. Paschen so fein wäre, dass ihm die Dissociation bei  $842^\circ$  (von den sehr grossen Fehlern der Temperaturbestimmung soll hier abgesehen werden) einen Aus-

schlag von 566 Theilen gibt (was bei der erstaunlichen Empfindlichkeit spectralanalytischer Methoden nicht verwunderlich wäre), so ist nicht einzusehen, warum nicht bei  $114^{\circ}$  ein Ausschlag von 3 Scalentheilen erhalten werden soll. Die Dissociation schreitet im Anfangsstadium, wie wir wissen, nur sehr langsam mit der Temperatur fort, und es war daher auch vom Standpunkte der Dissociationshypothese kein anderer Verlauf als der von Hrn. Paschen gefundene zu erwarten. Dass aber diese Hypothese selbst begründet ist, möchte ich keineswegs behaupten.

Welcher Art sind nun die „discontinuirlichen“ Spectra der  $\text{CO}_2$  und des Wasserdampfes? Nach den Messungen des Hrn. Paschen besteht das Emissionsspectrum der  $\text{CO}_2$  im wesentlichen aus einer Bande, welche etwa von  $\lambda = 4,0$  bis  $\lambda = 5,5 \mu$  geht, der Wasserdampf hat mehrere Maxima, und die Emission erstreckt sich mit wechselnder Intensität ununterbrochen von  $\lambda = 0,8$  bis weit über  $\lambda = 8 \mu$ . Demnach geht die Emission der  $\text{CO}_2$  über ein Spectralgebiet, welches im Normalspectrum etwa dreimal so gross ist, als das ganze sichtbare Spectrum, die des Wasserdampfes erstreckt sich über das gesammte untersuchte Gebiet, welches etwa 20mal so gross ist, als das sichtbare. Hier kann man kaum noch von einem „discontinuirlichen“ Spectrum sprechen; denn dann würde es überhaupt keine continuirlichen Spectra geben, da es keinen vollständig schwarzen Körper gibt, der alle Strahlen von  $\lambda = 0$  bis  $\lambda = \infty$  gleichmässig absorbiert und emittiert. Ganz analoge Spectra wie für Kohlensäure und Wasserdampf würde man bei allen festen und flüssigen Körpern finden, wenn man sie in genügend dünnen Schichten untersuchen würde und ganz entsprechende Absorptionsspectra sehen wie z. B. im sichtbaren Gebiete bei dünnen Metallschichten. Die Spectra von Kohlensäure und Wasserdampf sind also zwar durch die Lage ihrer Maxima für die betreffenden Gase charakteristisch, ebenso wie z. B. die Absorptionsmaxima des Blutfarbstoffes für diesen charakteristisch sind, aber sie sind keine charakteristischen Gasspectra, sondern entsprechen vollständig den continuirlichen Spectren fester und flüssiger Körper. Nun wäre es allerdings möglich zu behaupten, dass diese Spectren Bandenspectra sind, welche sich bei genauerer

Untersuchung in Linien auflösen lassen würden. Aber diese Behauptung lässt sich vorläufig nicht beweisen und es ist keine Aussicht vorhanden, dass die von Hrn. Paschen angewendete Methode diesen Beweis jemals liefern kann.

Von den quantitativen Resultaten der Paschen'schen Arbeit möchte ich nur auf eins eingehen. Er findet die Intensität des  $\text{CO}_2$ -Maximums im Spectrum des nach seiner Schätzung etwa  $1200^\circ$  heissen Gases fast ebenso gross als in der Bunsenflamme, und schliesst daraus, dass auch in dieser die Emission von Kohlensäure und Wasserdampf lediglich eine Folge der Flammentemperatur ist. Ob die Messungen auf gleiche Mengen strahlender  $\text{CO}_2$  unter gleichen geometrischen Bedingungen bezogen sind, lässt sich aus der Beschreibung der Versuche leider nicht ersehen. Das Resultat jedoch ist nur schwer in Einklang zu bringen mit den Versuchen von Julius, welcher in den Flammen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe immer nur die Emissionsmaxima von Kohlensäure und Wasserdampf fand, obwohl z. B. in der Bunsenflamme das Methan in grossen Quantitäten vorhanden ist, welches nach Tyndall etwa 4,5mal so stark absorbirt als  $\text{CO}_2$ , und nach Ångström ein charakteristisches Maximum besitzt. Von diesem Maximum des Methans findet sich weder in der Zeichnung des Flammenspectrums von Julius noch in der von Hrn. Paschen selbst gegebenen die leiseste Andeutung. Ebenso ist in dem von Julius untersuchten Spectrum des in Cl verbrennenden H nur das  $\text{HCl}$ -Maximum, nicht aber das des Cl zu entdecken, obwohl Ångström und Palmer<sup>1)</sup> sowohl für  $\text{HCl}$  als für Cl ein charakteristisches Absorptionsmaximum gefunden haben. Ferner ist das von Hrn. Paschen erhaltene Resultat schwer mit der von R. v. Helmholtz<sup>2)</sup> gefundenen Thatsache in Uebereinstimmung zu bringen, dass durch das Vorwärmen der zu verbrennenden Gase die Gesamtstrahlung der Flammen häufig sehr erheblich abnimmt, obwohl die Flammentemperatur bedeutend in die Höhe geht.

1) Ångström und Palmer, Ofversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademien Föreläsningar. p. 389. 1893.

2) R. v. Helmholtz, „Die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase“. p. 56 ff. Berlin 1890.

Alles in allem kann ich meine Ansicht nur dahin zusammenfassen, dass Hr. Paschen mir eine Anschauung untergelegt hat, die ich niemals ausgesprochen habe, und auch nicht hätte aussprechen können, ohne mich mit früheren Beobachtungen in einen ungelösten Widerspruch zu setzen, und dass demgemäss seine Versuche, welche sich gegen diese Anschauung richten, mit der von mir behandelten Frage nur in einem sehr losen Zusammenhange stehen.

Uebrigens scheint mir sehr wenig darauf anzukommen, ob man den Gasen die hypothetische Eigenschaft, bei hohen Temperaturen ein Linienspectrum auszusenden, zuschreibt oder abspricht, wenn man nur an der Thatsache festhält, dass bei allen Methoden, welche wir zur Erzeugung von Gasspectren anwenden, das Leuchten eine Folge electricischer oder chemischer Vorgänge ist.

Berlin, December 1893.

---

*Zusatz bei der Correctur.* Die vorstehenden Bemerkungen waren schon an die Redaction dieser Zeitschrift abgegangen, als zwei neue Arbeiten des Hrn. Paschen erschienen. In der einen <sup>1)</sup> von ihnen wird u. a. das ultraroth Absorptionsspectrum des *flüssigen Wassers* untersucht, und es ergibt sich, was schon Julius vermuthet hatte, dass dieses ein charakteristisches Maximum besitzt, welches mit einem Hauptmaximum des *Wasserdampfes* vollständig übereinstimmt. Ein besserer Beweis für meine Ansicht, dass diese ultraroth Strahlung nicht den Charakter von Gasspectren besitzt, sondern vollständig dem Wärmespectrum fester und flüssiger Körper entspricht, konnte wohl nicht geliefert werden.

---

1) Paschen, Wied. Ann. 51. p. 1. 1894.

3. *Ueber normale und anomale Phasenänderung  
bei der Reflexion des Lichtes an Metallen;  
von W. Wernicke.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 1—6.)

Die Aenderung der Eigenschaften des Lichtes, welche durch die Reflexion an Metallen bewirkt wird, ist von wesentlicher Bedeutung für unsere Vorstellungen von der Natur des Lichtes. Im Folgenden soll zunächst die alte Streitfrage über die Phasenänderung bei der senkrechten Zurückwerfung an dünnen Silberschichten entschieden werden.

Hr. O. Wiener<sup>1)</sup> hat in einer geschickten Experimentaluntersuchung die Methoden, welche ich früher in verschiedenen Abhandlungen veröffentlicht hatte, trefflich benutzt, war aber bei aller sonstigen Uebereinstimmung zu einem Hauptergebniss gelangt, welches dem meinigen geradezu entgegengesetzt ist. Er findet: „Die Aenderung der Phase bei senkrechter Reflexion des Lichtes an Silber nimmt von Null bis zu etwa dreiviertel Wellenlänge zu, wenn die Dicke des Silbers von Null bis zur Undurchsichtigkeit wächst. Die Phasenänderung entspricht einer Verzögerung und nicht einer Beschleunigung.“ Dagegen hatte ich unter denselben Umständen eine Beschleunigung von etwa einviertel Wellenlänge unzweifelhaft beobachtet. Da die Versuchsmethoden zuverlässig und genau sind, so muss der Widerspruch nothwendig in der verschiedenen Beschaffenheit der verwendeten Silberschichten seinen Grund haben. Nach Hrn. Wieners Angaben war sein Silber rein und cohärent, aber es haftete so wenig auf seiner Unterlage, dass er es abwischen konnte. Meine Metallschichten hafteten so fest am Glase, dass sie sich nur mit Mühe, meist nur durch Auflösen in Salpetersäure entfernen liessen.

Zerlegt man das von einer ruckseits zur Hälfte mit Silberkeil<sup>2)</sup> belegten Glaslamelle senkrecht reflectirte Licht spectral,

1) O. Wiener, Wied. Ann. 31, p. 629. 1887.

2) Keile, d. h. prismatische Schichten mit sehr kleinem brechenden Winkel sind zuerst von Quincke in seinen optischen Untersuchungen

so rücken sämmtliche von der Silberreflexion herrührende Interferenzstreifen allmählich nach dem violetten Ende des Spectrums, wenn man von der Dicke Null bis zur Undurchsichtigkeit des Silbers fortschreitet. Diese der Metallreflexion eigenthümliche Aenderung der Phase wollen wir im Folgenden die *normale* nennen; sie tritt zunächst nur ein, wenn das Silber fest an der Lamelle haftet. Ist letzteres nicht der Fall, so dass man das Silber vom Glase leicht entfernen kann, so rücken unter sonst gleichen Umständen die genannten Silberstreifen bei wachsender Dicke des Metalls stets nach der entgegengesetzten Seite, nach dem Roth zu; diese Phasenänderung soll die *anomale* genannt werden.

Setzt man die Lamelle so, dass die Keilscheide senkrecht zum Collimatorspalt steht, so sieht man im Falle der normalen Phasenänderung die Erscheinung Fig. 1; im Falle der anomalen die in Fig. 2 dargestellte. Im ersteren Falle sind die Silberstreifen um (ungefähr)  $\frac{1}{4}$  Streifenabstand nach dem Violett, im andern  $\frac{3}{4}$  nach dem Roth verschoben; beide Streifensysteme, die Glas—Luft- und die Glas—Silberstreifen, sind in jedem Falle durch einen deutlichen scharf ausgeprägten dunklen Bogen verbunden, welcher der Reflexion des Lichtes an den dünnsten Stellen des Metalkeils entspricht.

Die Frage, welche sich sofort aufdrängt, ist die: welches ist der Grenzfall beider so entgegengesetzten Erscheinungen. Auch diesen habe ich schon früher in zahlreichen Fällen beobachtet; ich erhielt bei der erwähnten Versuchsanordnung immer das Bild Fig. 3. Die Glassilberstreifen waren mit den Glas—Luftstreifen sowohl nach dem Violett als nach dem Roth durch einen dunklen Bogen verbunden; in manchen Fällen waren die nach Violett gehenden dunkler, in anderen die nach Roth; zuweilen auch die Stärke beider Bogen nahezu gleich.

und später von allen angewendet worden, die sich mit dergleichen Experimenten beschäftigten. Sie haben ausser dem Vorzug der leichten Herstellung den Vortheil, die optischen Erscheinungen an dünnen Schichten übersichtlich beisammen zu liefern. Freilich enthalten sie eine theoretische Ungenauigkeit, weil unsere Interferenzversuche Wellenzüge von gleicher Richtung, aber nicht solche zur Voraussetzung haben, deren Richtung einen Winkel bilden. Ich habe daher früher und jetzt die Beobachtungen an planparallelen Schichten controllirt.



Die Erscheinung ist vieldeutig; wir müssen also neue Versuche zur Erklärung zu Rathe ziehen.

I. Phasenänderung an der Grenze einer Flüssigkeit und Silber.

Die Adhäsion des Silbers am Glase oder eines anderen durchsichtigen Substanz hängt, abgesehen von dem Versilberungsverfahren, von der Reinheit der Oberfläche ab, welche aber auch von der chemischen Zusammensetzung der Substanz beeinflusst wird. Ich habe die Glaslamellen daher durch eine zwischen Glasplatten<sup>1)</sup> befindliche Flüssigkeitslamelle ersetzt. Es ist klar, dass nicht jede Flüssigkeit brauchbar ist. Der Brechungsindex muss hinreichend von dem des Glases verschieden sein, der Siedepunkt möglichst hoch, damit keine Verdunstung während des Versuchs eintritt, und dann darf keine Spur von chemischer Einwirkung weder auf Silber noch auf Glas stattfinden. Es wurden 9 verschiedene Flüssigkeiten (zusammengesetzte Zimmtsäureäther, die ich Hrn. Georg W. A. Kahlbaum verdanke) zu den Versuchen verwandt; die im Folgenden beschriebenen mit einer Lösung von Styracin in Zimmtsäureäthyläther, vom mittleren Brechungsexponenten 1,6 angestellt.

a. Silberkeile mit horizontaler (zum Spalt senkrechter) Schneide.

1. Zur Herstellung wurde eine ziemlich dünne Silberschicht auf eine Kathetenfläche eines stumpfwinkligen Glasprismas niedergeschlagen. In der Mitte der überall gleich dicken Schicht wurde ein 2 mm breiter Streifen (nach Bedecken des übrigen Theils der Fläche mit Papier) durch Jod vollständig in AgJ verwandelt, das eine Dicke der Silberschicht von 28 Milliontel Millimeter anzeigte. Auf dem ganzen 2 mm breiten Streifen war also die Dicke der Silberschicht Null, von beiden Grenzlinien aus nahm sie nach oben wie nach unten allmählich zu. Das Ganze wurde in eine Lösung von Schwefelcyankalium getaucht, welche alles AgJ augenblicklich auflöst und das Silber völlig unverändert lässt, und dann in reinem

1) Statt der Platten nahm ich meist stumpfwinklig-gleichschenklige Prismen vom Brechungsexponenten 1,51—1,52, um das von den Rückflächen gespiegelte Licht abzulenken.

Wasser abgewaschen. Nach dem Trocknen setzte ich sofort mittelst der Styracinlösung ein gleiches stumpfwinkliges Glasprisma auf und stellte die so hergestellte Flüssigkeitsschicht, welche auf der Rückfläche in der Mitte mit Glas, oben und unten mit den Silberkeilen in Berührung war, normal vor den Spalt des Spectrometers, die *eine* Grenzlinie Silber-Glas horizontal in der Mitte des Gesichtsfeldes.

Die Silberstreifen hingen sowohl nach Roth als nach Violet mit den Glasstreifen zusammen, analog dem Bilde der Fig. 3. Für manche Stelle war der nach dem Roth zu gehende Verbindungsbogen kräftiger, für andere Stellen der Grenzlinie der nach dem Violet gehende. Die gegenseitigen Verschiebungen der Streifensysteme entsprechen scheinbar mehr der Phasenänderung von  $\frac{1}{2}$  als  $\frac{1}{4}$  Wellenlänge, weil die Styracinschicht über dem Silber um die Dicke desselben dünner ist als über dem Glase.

2. Für einen zweiten Versuch wurde — nach Entfernung der Silberreste und Reinigung des Glases — dieselbe Prismenfläche mit einer Silberschicht belegt, das Silber in der Mitte vollständig, an den Grenzlinien des Mittelstreifens theilweise, wie oben, in Jodsilber verwandelt.

Die Schicht war nicht überall gleich dick; die Phasenänderungen untersuchte ich an drei Stellen, deren Dicke — wie die späteren Bestimmungen ergaben — 5, 8, 13 Mill. Millimeter betragen. Wir haben also hier drei Silberkeile, welche von Null bis zu den angegebenen Dicken allmählich zunehmen.

Nachdem alles Jodsilber mit Schwefelcyankalium fortgenommen und mittelst eines Tropfens Styracinflüssigkeit das zweite Glasprisma aufgesetzt war, zeigte das reflectirte Licht im Spectralapparat folgende Erscheinung. An der dünnsten Stelle des Silbers hingen die Flüssigkeit-Silberstreifen mit den Flüssigkeit-Glasstreifen nach dem Roth (Fig. 2), an der dicksten nach dem Violet (Fig. 1) zusammen; für die mittlere Silberdicke waren zwei Verbindungsbogen (Fig. 3) vorhanden, von denen bald der eine, bald der andere stärker war, so dass bald die normale, bald die anomale Phase vorzuwalten schien.

Nach der Messung wurde das Styracin mit Alkohol abgewaschen und das dünne Silber in Jodsilber verwandelt; die drei gemessenen Stellen zeigten Lavendelgrau, Graublau,

Bläulichweiss erster Ordnung, entsprechend den oben angegebenen Dicken.

3. Die folgenden Versuche sind mit einem sehr vollkommenen Präparate angestellt: die Styracinschicht war so dünn, dass im Spectrum des reflectirten Lichtes zwischen *B* und *H* nur 6 dunkle Streifen, alle den Fraunhofer'schen Linien parallel, erschienen. Die Resultate waren im wesentlichen die gleichen wie die an den früheren Schichten beobachteten. Die ursprüngliche Silberschicht war nur dünn: nach Verwandlung des Ag in AgJ zeigte sie Blaugrün II. Ordnung. Nachdem die keilförmigen Silberschichten durch Jodiren und Fortnehmen des AgJ mittelst Schwefelcyankalium hergestellt waren, ergab die spectrale Zerlegung des reflectirten Lichtes an den meisten Stellen einen Zusammenhang der Silberstreifen mit den Glasstreifen nach Roth und Violet; bald waren die einen Verbindungsbogen ausgeprägter, bald die anderen; an einzelnen Stellen aber zeigte sich allein die normale, an anderen allein die anomale Phasenänderung.

**b. Silberkeile mit verticaler (dem Spalt paralleler) Schneide.**

1. Eine ebene Glasfläche wurde mit einer Silberschicht (von gleichförmiger Dicke) belegt und diese dann durch geeignete Jodirung und Fortnehmen des Jodsilbers in einen Silberkeil verwandelt, welcher von der Dicke Null bis zu 13 Mill. Millimeter gleichmässig zunahm. Man kann hierzu verschiedene Methoden verwenden, die alle brauchbar sind. Ein interessantes, auch für andere Zwecke sehr nützliches Verfahren will ich hier mittheilen; es ist gewissermaassen ein Malen mit Joddampf auf Silber. In eine Standflasche mit weiter Oeffnung, deren Boden mit Jod bedeckt ist (man kann einfach das Gefäss nehmen, in dem das Jod aufbewahrt wird) taucht man einen guten Tuschpinsel, so dass er weder das feste Jod, noch die Wand des Gefässes berührt und hält ihn kurze Zeit ruhig oder in drehender Bewegung darin. Der Joddampf haftet an den Härchen des Pinsels und wird an das Silber abgetreten, sobald man ihn mit der Silberfläche in Berührung bringt. Die charakteristische Farbe gibt an jedem Punkte an, wie viel von Ag in AgJ verwandelt ist, um wie viel also die ursprüngliche Schicht dünner gemacht ist. Nach-

dem das meiste Jod vom Pinsel auf das Silber übergegangen (nach einigen Minuten), entnimmt man in der angegebenen Weise aus dem Gefäss einen neuen Antheil. Auf diese Weise lassen sich leicht beliebige Zeichnungen in prächtigen Farben auf der Silberfläche hervorbringen, oder nach Auflösen des Jodsilbers ein Silberrelief erhalten, dessen Erhabenheiten nach dem zehnten Theile eines Milliontel Millimeters rechnen.

Nachdem der Silberkeil hergestellt, wird die Hälfte längs einer Geraden, senkrecht zur Keilschneide, entfernt, ein stumpfwinkliges Glasprisma mit der einen Kathetenfläche mittelst eines Tropfens Styracinlösung aufgesetzt und das Ganze — das Prisma vorn — so vor den Spalt des Spectrometers gebracht, dass die Keilscheide demselben parallel steht und die horizontale Grenzlinie von Glas und Silber die Mitte des Gesichtsfeldes schneidet. In diesem erscheinen dann die beiden Streifensysteme, das eine von der Reflexion an Styracin-Glas, das andere von der Reflexion an Styracin-Silber herrührend, durch eine haarscharfe Linie getrennt, über einander.

In der Nähe der Stelle, wo der Silberkeil die Dicke Null hatte, war keine Verschiebung vorhanden; kamen aber allmählich dicker werdende Stellen des Keils vor den Spalt, so verschoben sich die Silberstreifen allmählich nach dem Roth bis zu ungefähr  $\frac{2}{3}$  Streifenabstand.

Die Adhäsion der Flüssigkeit am Silber war nicht stark; nach dem Abnehmen des Prismas zog sie sich stellenweise zusammen und bedeckte in flachen Kugelsegmenten das Silber. Wahrscheinlich enthielt die Oberfläche des Metalls Spuren von festen Partikeln, die, vom Abwaschen her, aus dem Wasser zurückgeblieben, entweder direct oder indirect durch Anziehung von Lufttheilchen das Festhaften verhinderten. — Der Versuch wurde mehrmals wiederholt und stets dasselbe Resultat, d. h. anomale Phasenänderung erhalten.

Andere Platten aus demselben Glase, welche auf dieselbe Weise gereinigt und gleichzeitig mit der vorigen in derselben Lösung versilbert und dann genau in gleicher Weise behandelt waren, zeigten auf's Unzweideutigste die normale Phasenänderung: die Silberstreifen rückten mit zunehmender Dicke des Silbers allmählich nach dem Violet. Bei diesen Platten

haftete nach dem Abnehmen des vorderen Glasprisma's die Flüssigkeit besser am Silber.

2. Unter den Silberschichten, welche die anomale Phasenänderung gaben, zeigten einige, am folgenden Tage von neuem geprüft, eine eigenthümliche Aenderung ihres Verhaltens. Während der Bewegung der Silberschicht vor dem Collimatorspalt verschwanden nämlich die sehr deutlichen dunklen Streifen im Augenblicke des Ueberganges von der Styracin-Glas- in die Styracin-Silber-Reflexion, an der dünnsten Stelle des Silberkeils vollständig und traten kurz darauf, um etwa  $\frac{1}{4}$  Streifenbreite nach Violet verschoben, wieder deutlich und scharf an den Stellen grösserer Silberdicke auf. Hier liess sich nicht mehr entscheiden, ob die Verschiebung der Streifen nach Roth oder nach Violet stattgefunden hatte. Dieser Fall stellt den Grenzfall beider Zustände der Silberschicht dar. — Vier Stunden später konnte deutlich die regelmässige Verschiebung der Silberstreifen nach dem Violet wahrgenommen werden. An den dünnsten Stellen waren sie anfangs schwach, wurden aber mit der Zeit schärfer. Einen Tag darauf zeigte der Silberkeil überall die normale Phasenänderung.

3. Die Versuchsanordnung habe ich in der mannigfaltigsten Weise geändert, ohne dass dieselbe irgend einen merkbaren Einfluss auf die Resultate ausübte. Es ergab sich namentlich als vollkommen gleichgültig, ob der Einfallswinkel genau Null oder ein kleiner positiver oder negativer Winkel war; ob die Vereinigung der Strahlen genau in der Focalebene des Fernrohrs oder ein wenig vor oder hinter derselben stattfand; ob die Schneide des Silberkeils rechts oder links lag. In Bezug auf den letzten Punkt zeigten sich anfangs einzelne Ausnahmefälle, dieselben erwiesen sich aber nach genauerer Prüfung als scheinbare: Ein sehr guter Silberkeil mit nicht sehr kleinem Winkel schien eine Abhängigkeit der Phasenänderung von der Stellung der Keilschneide zu geben. Stand letztere so, dass der Keil nach dem Violet an Dicke zunahm, so zeigte er normale, bei entgegengesetzter Stellung und Bewegungsrichtung anomale Phasenänderung. Die nähere Prüfung aber ergab, dass in beiden Fällen die Reflexion an verschiedenen Stellen des Silbers stattfand und dass der Keil an der einen normale, an der anderen anomale Phasenänderung hatte. War der

Spalt des Collimators breit, so dass ein grösserer Theil der Silberfläche das Licht reflectirte, so konnte man auch den mittleren Zustand erkennen, welcher bei verticaler Stellung der Schneide die durch die Fig. 3 dargestellte Erscheinung liefert. Er entspricht keiner besonderen Art der Phasenänderung, sondern rührt einfach daher, dass einzelne Flächenstückchen normal, die danebenliegenden anomal reflectiren.

4. Fassen wir die Ergebnisse aller Versuche zusammen, so erkennen wir, dass der merkwürdige Gegensatz in der Phasenänderung nicht seine Ursache in einer molecularen Aenderung des Silbers haben kann, dass vielmehr das Vorhandensein eines fremden Körpers an der Grenzfläche des Metalls allein den Gegensatz bewirkt. Auch der Uebergang von der anomalen in die normale Phasenänderung erklärt sich hierdurch. Die Silberschichten haben anfangs wenig Neigung, von Flüssigkeiten benetzt zu werden. Wasser wird abgestossen und bildet auf der Oberfläche Tropfen wie Quecksilber auf Glas; die Zimmtsäureäther haften zwar besser, doch beobachtet man häufig kurze Zeit nach der Benetzung ein stellenweises Zurückweichen der Flüssigkeit von der Silberfläche; erst wenn sie längere Zeit mit dem Metall in Berührung ist, schliesst sie an; wahrscheinlich werden geringe, dem Metall anhaftende Spuren von Luft und Wasser allmählich durch die Flüssigkeit, deren Masse im Vergleich zur Masse der fremden Substanz sehr gross ist, gelöst oder verdrängt.

Auch der mittlere, beide Phasenänderungen enthaltende Zustand der Silberschicht erklärt sich leicht dadurch, dass an einzelnen Theilen der reflectirenden Fläche das Silber ohne Zwischenschicht an der durchsichtigen Lamelle haftet, an anderen nicht. Ueberwiegen die ersteren, so ist die Erscheinung der normalen Phasenänderung ausgesprochener (in Fig. 3 sind die nach Violett gehenden Verbindungsbögen die stärkeren); überwiegen die letzteren, so tritt die anomale Reflexion deutlicher hervor (die nach Roth gehenden Verbindungsbögen sind schärfer).

Wenn die im Vorigen dargelegte Vorstellung von der Ursache der Erscheinungen die richtige ist, so muss die anomale Phasenänderung unmöglich sein an einer Silberschicht, welche unmittelbar an der durchsichtigen Interferenzlamelle fest haftet.



Wie ich im Folgenden zeigen werde, kann man leicht und sicher eine Silberschicht auf einer durchsichtigen Interferenzlamelle erhalten, sodass an der Grenzfläche zwischen beiden nicht die Spur, auch nicht ein einziges Molecül, eines fremden Körpers vorhanden ist.

c. Phasenänderung an der Grenze von Jodsilber und Silber.

Auf eine ebene Fläche einer dicken Glasplatte oder eines Prismas schlage ich zunächst eine starke — im Sonnenlicht ganz oder beinahe undurchsichtige — Silberschicht von gleichmässiger Dicke nieder, verwandele durch Jod einen Theil des Silbers vollständig, das übrige theilweise in Jodsilber und untersuche die keilförmigen Ränder der zwischen Jodsilber und Glas befindlichen Silberschicht. — Der Versuch wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt: Zwei Jodblättchen mit geradlinigen Kanten werden so auf die Silberschicht gelegt, dass die geraden Begrenzungslinien in etwa 1 mm Entfernung einander parallel sind, wie Fig. 4 zeigt; *aa* sind die beiden Jodblättchen, *bb* der Zwischenraum. Ist das Silber an den Stellen *aa* vollständig in  $\text{AgJ}$  übergeführt, was bei gewöhnlicher Temperatur kaum 1 Minute dauert und leicht im durchgehenden Licht erkennbar ist, so nimmt man die Blättchen fort und setzt auch den Zwischenraum *b—b* Joddämpfen aus — indem man ein Jodblättchen in einer Entfernung von 1–2 mm darüber hält oder die ganze Platte auf den offenen Tubulus einer Jod enthaltenden Flasche legt — bis das übrig gebliebene Silber so dünn ist, wie man es wünscht. Der Theil *b—b* enthält dann zwischen Jodsilber und Glas eine doppelt keilförmige Silberschicht, deren Dicke von den Grenzlinien zur Mittellinie hin von Null bis zu einer beliebigen Anzahl von Milliontel Millimetern — die man gemäss der Versuchsanordnung in der Gewalt hat — zunimmt.

Setzt man nun die Glasplatte, nachdem die Hinterfläche entweder durch Schwärzen oder durch Aufsetzen eines Prismas mit Terpentin oder Canada unschädlich gemacht ist, vertical so vor den Collimatorsplatt, dass *b—b* horizontal ist und den Spalt halbirt, und zerlegt das senkrecht reflectirte Licht, am besten durch ein Prisma ohne Ablenkung, so erhält man im Spectrum drei dunkle Interferenzstreifen, welche oben und



unten den Fraunhofer'schen Linien parallel sind, in der Mitte aber eine Ausbuchtung *nach dem Violett* haben. Fig. 5 zeigt das Bild der Erscheinung für einen Silberdoppelkeil von je 0 bis 4 Milliontel Millimeter Dicke.

Bei grösserer Dicke erstrecken sich die Ausbuchtungen etwas weiter nach Violett, aber nicht viel, auch wenn das Silber bis zur Undurchsichtigkeit wächst; bei geringerer Dicke sind sie kleiner. Verwandelt man schliesslich den letzten Rest der dünnen Silberschicht durch eine geringe Menge Joddampf in AgJ, so verschwinden die Ausbuchtungen ganz und die Interferenzstreifen sind den Fraunhofer'schen Linien parallel.

Auch in folgender Form sind diese Versuche zweckmässig anzustellen: Eine im hellen Licht beinahe undurchsichtige Silberschicht wurde theilweise so in AgJ übergeführt, dass auf jeder Seite eines millimeterbreiten Streifens von AgJ eine von Null an langsam wachsende keilförmige Silberschicht zwischen Glas und Jodsilber stehen blieb. Das von AgJ senkrecht reflectirte Licht gab nach der spectralen Zerlegung 3 dunkle Streifen, entsprechend den Wellenlängen 632 (III), 496 (IV), 441 (V). An den Grenzen der Streifen oben und unten, wo das von den Silberstreifen reflectirte Licht begann, gingen die Streifen regelmässig *nach dem Violetten* zu in die Silberstreifen über, ohne irgend wo eine Spur einer Ausbuchtung nach dem Roth zu zeigen. Fig. 6 gibt ein Bild dieser Erscheinung.

Durch diese Versuche, welche ich in mannigfacher Variation wiederholt habe, und welche niemals eine Abweichung ergaben, ist bewiesen, dass die Aenderung der Phase, welche durch die Reflexion des Lichtes an der Grenze Jodsilber-Silber bewirkt wird, eine Beschleunigung gegen die Reflexion an Jodsilber-Glas ist.

Will man als drittes Mittel Luft statt Glas haben, so sprengt man die Jodsilberschicht mit Gelatine ab, wie ich dies früher gelehrt habe. Das Resultat bleibt dasselbe, immer ist die Phasenänderung die normale d. h. die dem Metall eigenthümliche Beschleunigung.

Dass nicht etwa das Jodsilber, sei es wegen seiner starken Lichtbrechung oder weil es eine andere Molecularattraktion zum Silber als Glas hat, in diesen Versuchen eine besondere Rolle spielt, sondern dass allein die zwischen Silber und durch-

sichtiger Substanz befindliche Zwischenschicht das Ausschlaggebende ist, lässt sich leicht noch dadurch beweisen, dass man eine Jodsilberschicht wie eine Glaslamelle versilbert. Eine so auf AgJ erzeugte dünne Silberschicht liefert in der Regel die anomale Phasenänderung.

Man hat vermuthet, dass die Silbertheilchen, welche durch Reduction einer Silberlösung zuerst auf Glas sich absetzen, ein anderes Verhalten darbieten als die zuletzt abgeschiedenen, welche die an Luft grenzende Oberfläche der dicken Silberschicht bilden. Um dies zu untersuchen habe ich den folgenden Versuch angestellt. Eine starke Silberschicht auf einer Glasplatte konnte dadurch vom Glase abgehoben werden, dass auf die horizontal gestellte Platte geschmolzenes (helles) Kolophon in etwa 3 mm dicker Schicht gegossen wurde. Nach längerer Zeit liessen sich von der Glasplatte Stücke der Harzschicht abheben, auf welchen quadratcentimetergrosse Flächen der Silberschicht fest hafteten. Von einem solchen Stücke wurde nun die eine Hälfte des Silbers vollständig, die andere grösstentheils so in AgJ übergeführt, dass ein von Null beginnender bis 12 Milliontel Millimeter an Dicke zunehmender Keil von Silber stehen blieb, welcher von der Jodsilberschicht durch eine zur Keilscheide senkrechte Gerade getrennt war. Die spectrale Zerlegung des reflectirten Lichtes gab deutlich von Null an regelmässig zunehmende Verschiebung der Silberstreifen gegen die Jodsilber-Kolophon-Streifen *nach Violett*, also normale Phasensänderung. — Hierdurch ist bewiesen, dass das in den ersten Momenten der Reduction aus der Lösung abgeschiedene Silber sich ebenso wie das zuletzt abgeschiedene verhält.

Stellen wir jetzt noch einige Hauptergebnisse der Untersuchung und ihre nächstliegenden Anwendungen und Folgerungen zusammen:

1. *Die durch Reflexion des Lichtes an einer Silberschicht zwischen zwei durchsichtigen Mitteln, von denen das vordere den grösseren Brechungsindex hat, bewirkte Phasenänderung ist eine Beschleunigung, welche von Null bis ungefähr  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{8}$  Wellenlänge beständig zunimmt, wenn das Silber von der Dicke Null bis zur Undurchsichtigkeit wächst.*
2. *Ist die Metallschicht mit dem vorderen Mittel nicht fest*

verbunden, so dass sich zwischen beiden Spuren einer anderen Substanz befinden, so ist die Phasenänderung eine Verzögerung von ungefähr  $\frac{3}{4}$  bis  $\frac{5}{8}$  Wellenlängen.

Hiernach werden wir zutreffender die normale Phasenänderung die wirkliche, die anomale die scheinbare nennen müssen.

3. Für die Messung der Phasenänderungen dünner Metallschichten hat man vor Beginn der Untersuchung zu prüfen, ob die zu verwendende Metallschicht die wirkliche oder die scheinbare Phasenänderung zeigt. Ist das letztere der Fall, so ist die Metallschicht für die Bestimmung der optischen Constanten unbrauchbar.

4. Die Versuche an den Flüssigkeitslamellen, besonders der Uebergang der scheinbaren Phasenänderung in die wirkliche, liefert Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Dicke der Zwischenschicht. Schon eine Schicht von dem Durchmesser eines oder weniger Moleculé einer fremden Substanz genügt, um die Erscheinung der anomalen Phasenänderung hervorzubringen.

4. „*Ueber die Fortpflanzung von Verdichtungsstößen in einem Gase*“; von C. E. Curry.

Ob Verdichtungsstöße <sup>1)</sup> in einem Gase auftreten können, und ob sie, wenn sie auftreten, ungestört fortschreiten können, ist schon mehrmals Gegenstand eingehender Betrachtungen gewesen, ohne dass es gelungen wäre, die Sache endgültig zu entscheiden. In seiner Arbeit „*Ueber die Fortpflanzung ebener Luftwellen von endlicher Schwingungsweite*“ <sup>2)</sup> erkennt Riemann die Möglichkeit des Auftretens von Verdichtungsstößen und unterwirft dieselben einer eigenen Behandlungsweise; — denn für solche Stellen eines Gases hören die Differentialgleichungen auf zu gelten, da dieselben unter der Voraussetzung abgeleitet sind, dass die Dichtigkeit und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Gases stetige Functionen des Ortes sind. — Hierdurch gewinnt er die Bedingungen, unter welchen Verdichtungsstöße sich in Wellen und in einzelne Verdichtungsstöße auflösen, während nebenbei die Unbekannten, wie z. B. die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der auftretenden Verdichtungsstöße, sich als Functionen der gegebenen Grössen bestimmen lassen.

Gegen dieses Verfahren von Riemann erhebt Tumlriz einen Einwand. <sup>3)</sup> Er meint, die Gesetze, deren mathematischer Ausdruck die Differentialgleichungen sind, könnten nie aufhören zu gelten. Da nun die allgemeine Lösung der Differentialgleichungen schwerlich durchzuführen ist, so bringt Tumlriz zu diesem Zwecke die in den Differentialgleichungen ausgesprochenen Gesetze in Verbindung mit dem Princip der Energie, und zeigt, dass das Auftreten eines Verdichtungsstosses eine aus dem Princip der Energie fließende Forderung

1) Riemann nennt einen Dichtigkeitssprung in einem in Bewegung gerathenen Gase einen „Verdichtungsstoss“.

2) Aus dem achten Bande der Abhandlungen der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. 1860. Gesammelte Werke.

3) „*Ueber die Fortschreitung ebener Luftwellen von endlicher Schwingungsweite.*“ Beibl. 4. p. 861.

ungültig macht; woraus er schliesst, dass an einer Unstetigkeitsstelle eine Aenderung, welche die Auflösung der betreffenden Unstetigkeitsstelle herbeigeführt, eintreten muss, die noch nicht berücksichtigt wurde. Erst in einer späteren Arbeit <sup>1)</sup> schreibt er diese Aenderung an der Unstetigkeitsstelle einer Reflectionswelle zu; führt aber den darin ausgesprochenen Gedankengang leider nicht durch.

Im Folgenden werden wir nun die Richtigkeit der Riemann'schen Untersuchungen, insbesondere im Betreff des Aufhörens der Gültigkeit der Differentialgleichungen an einer Unstetigkeitsstelle, nicht bezweifeln, sondern wollen sofort dazu übergehen den wichtigen Einwand <sup>2)</sup> an die Spitze zu stellen, den Lord Rayleigh gegen die für eine Unstetigkeitsstelle von Riemann aufgestellten Gleichungen wegen der Nichtaufrechterhaltung der Gleichung der lebendigen Kraft erhoben hat. Diesen Einwand hat Tumlirz in einer anderen aber nicht so deutlichen Form <sup>3)</sup> ausgesprochen. Wir wollen uns von der Richtigkeit dieses Einwands überzeugen, indem wir zu diesem Zwecke zuerst den möglichst einfach denkbaren Fall untersuchen. Von demselben ausgehend, werden wir dann, indem wir eine von der Riemann'schen Theorie für Verdichtungsstösse etwas abweichende Theorie an die Spitze stellen, um den Einwand von Lord Rayleigh zu beseitigen, die verschiedenen Fälle untersuchen, die alle als specielle Fälle eines allgemeinen Falles anzusehen sind. Letzteren formuliren wir wie folgt: „In einem durch eine Röhre von dem Querschnitt Eins strömenden Gase trete ein Verdichtungsstoss auf, der sich mit der Geschwindigkeit  $d\xi/dt$  von links nach rechts fortpflanze; — man kann in der That einen Verdichtungsstoss als etwa durch den Zusammenstoss zweier Gase hervorgerufen denken. — Werde nun allen Grössen, die sich auf der linken bzw. rechten Seite eines Verdichtungsstosses beziehen, der Index 1 bzw. 2 angehängt. Ferner sei zu Anfang des Auf-

1) „Ueber die Fortpflanzung ebener Luftwellen endlicher Schwingungsweite.“ Aus dem 95. Bande des Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. II. Abth. Märzheft. Jahrgang 1887.

2) „The Theory of Sound“ Macmillan & Co. London. Vol. II, §§ 253. p. 41.

3) Siehe Note 3 p. 460.

treten des Verdichtungsstosses die Dichte in dem linken Gase, die wir mit  $\rho_1$  bezeichnen wollen, wie ebenso die Dichte in dem rechten Gase,  $\rho_2$ , constant: die Geschwindigkeit  $u_1$  bez.  $u_2$ , der wir das positive Zeichen geben, wenn sie von links nach rechts gerichtet ist, — diese Richtung könnten wir etwa als die Ordinate  $x$  eines Coordinatensystems wählen — sei ebenfalls constant.“ Der denkbar einfachste Fall, den wir hier in Betracht ziehen wollen, um uns von der Richtigkeit des von Lord Rayleigh erhobenen Einwands zu überzeugen, soll sich nun von dem betreffenden allgemeineren Fall bloß dadurch unterscheiden, dass wir den letzteren folgender Beschränkung unterwerfen: „Es soll sich nämlich der beim Zusammenstoss der beiden Gase entstandene Verdichtungsstoss nicht in zwei Verdichtungsstöße auflösen, sondern als einziger auftreten“; d. h. analytisch ausgedrückt: „es soll nach dem Auftreten des Verdichtungsstosses kein anderer Druck als die zu Anfang des Zusammenstosses herrschenden Drucke  $p_1$  und  $p_2$ , die überall constant<sup>1)</sup> sind, zum Vorschein kommen.“ Um unnöthige Verwickelungen zu vermeiden, wollen wir ferner diesen speciellen Fall noch dadurch vereinfachen, dass wir bloß die relative Bewegung, etwa in Bezug auf den Verdichtungsstoss selbst, der sich mit der Geschwindigkeit  $d\xi/dt$  fortpflanzt, in Betracht ziehen. Die entsprechenden relativen Geschwindigkeiten, mit welchen sich das Gas gegen den Verdichtungsstoss bewegt, nämlich,  $u_1 - (d\xi/dt)$  und  $u_2 - (d\xi/dt)$ , mögen alsdann durch  $v_1$  und  $v_2$  bezeichnet werden. Zur Behandlung dieses speciellen Falles gehen wir jetzt über.

Die Masse, welche durch die Unstetigkeitsstelle in der Zeit  $dt$  von links nach rechts hindurchgeht, ist  $\rho_1 v_1 dt$ , welche gleich ist der in dieselbe Richtung heraustretenden Masse  $\rho_2 v_2 dt$ : es lautet also die Continuitätsbedingung:

$$(1) \quad \rho_1 v_1 = \rho_2 v_2.$$

Auf die ganze Gasmasse  $\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2$ , welche in der Zeiteinheit durch die Unstetigkeitsstelle hindurchgedrungen ist,

1) Da der Druck  $p$  nach Riemann als Function der Dichte, nämlich  $p = \varphi(\rho)$ , vorausgesetzt wird, und  $\rho_1$  und  $\rho_2$  in dem betreffenden Fall überall constant sein sollen, so sind  $p_1$  und  $p_2$  ebenso überall constant.

wenden wir jetzt das Princip der Bewegung des Schwerpunktes an. Es ist nun für das Zeitintervall  $dt$ :

$$(p_1 - p_2) dt = \rho_1 v_1 d\omega,$$

wo  $d\omega$  der Zuwachs der Geschwindigkeit des Schwerpunktes der obigen Gasmasse während der Zeit  $dt$  und  $p_1 - p_2$  die daraufwirkende Kraft bezeichnen. Indem wir diese Gleichung rechts und links integrieren, und zwar von  $t = 0$  bis  $t = 1$ , erhalten wir:

$$\int_0^1 (p_1 - p_2) dt = \rho_1 v_1 \int_0^1 d\omega.$$

Würde auch  $d\omega$  für die verschiedenen Zeitintervalle  $dt$  nach irgend einem beliebigen Gesetze verschiedene Werthe annehmen, so ist doch zur Zeit Null, der unteren Grenze des Integrals entsprechend, die in Betracht kommende Geschwindigkeit des Schwerpunktes die der ganzen Masse  $\rho_1 v_1$ , nämlich,  $v_1$ , und ebenso für  $t = 1$ , der oberen Grenze entsprechend,  $v_2$ . Man erhält also anstatt der obigen Integralgleichung die folgende Relation:

$$(2) \quad p_1 - p_2 = \rho_1 v_1 (v_2 - v_1).$$

Diese Gleichung gilt ganz unabhängig von jeder Hypothese über die Grösse des Drucks. Unter Riemann's Annahme,  $p = \varphi(\rho)$ , verwandelt sie sich in:

$$(2a) \quad \varphi(\rho_1) - \varphi(\rho_2) = \rho_1 v_1 (v_2 - v_1).$$

Aus (1) und (2a) lassen sich  $v_1$  und  $v_2$  folgendermassen bestimmen:

$$(3) \quad v_1 = \pm \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{\varphi(\rho_1) - \varphi(\rho_2)}{\rho_1 - \rho_2}}, \quad v_2 = \pm \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{\varphi(\rho_1) - \varphi(\rho_2)}{\rho_1 - \rho_2}}.$$

Nehmen wir für  $\varphi(\rho)$  etwa das Mariotte'sche Gesetz,  $\varphi(\rho) = a^2 \rho$  an, so ist:

$$(3a) \quad v_1 = \pm a \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}, \quad v_2 = \pm a \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}.$$

Wenn wir nun hier wie auch bei unseren späteren Untersuchungen die Geschwindigkeiten als positiv bezeichnen, welche von links nach rechts gerichtet sind, so entspricht, wie wir sehen, einem Verdichtungsstoss die Bedingung:  $u_1 - u_2$ , oder, was dasselbe ist,  $v_1 - v_2 > 0$ . Hieraus sieht man: ist  $\rho_1 > \rho_2$ ,



also müssen die negativen Quadratwurzeln in (3) gewählt werden; <sup>1)</sup> dagegen für  $\rho_1 < \rho_2$ , die positiven. Dass bei dieser Wahl entweder die beiden negativen oder die beiden positiven Quadratwurzeln zu wählen sind, und nicht etwa für  $v_1$  die negative, für  $v_2$  die positive, geht aus (1) hervor.

Wir gehen jetzt dazu über, für dieses in Bewegung geratene Gas die Gleichung der lebendigen Kraft aufzustellen. Um nun einen bestimmten Fall im Auge zu fassen, wollen wir annehmen, es sei  $\rho_1 > \rho_2$ ; hierfür hat man also die negativen Quadratwurzeln in (3) zu wählen. Das Verhalten der auf-



Fig. 1.

tretenden Grössen in diesem Falle stelle etwa nebenstehende Fig. 1 graphisch dar. Wählen wir nun als Zeitintervall  $dt$  die Einheit,

so besitzt die Masse  $\rho_1 v_1$ , bevor sie durch die Unstetigkeitsstelle hindurchströmt, die lebendige Kraft  $\rho_1 v_1 v_1^2/2$ , nachher  $\rho_1 v_1 v_2^2/2$ . Für diese Masse ist also der Zuwachs der lebendigen Kraft, den wir mit  $\Delta L$  bezeichnen wollen:

$$(4) \quad \Delta L = \frac{\rho_1 v_1}{2} (v_2^2 - v_1^2).$$

In der That ist diese Grösse negativ; sie entspricht anstatt eines Zuwachses einer Abnahme der lebendigen Kraft. Die einzigen äusseren Kräfte, die auf das Gas wirken, sind die zwei Drucke  $p_1$  und  $p_2$ , welche etwa zwei Stempel an den Enden der Röhre auf das Gas ausüben. Von diesen äusseren Kräften wird in der Zeiteinheit eine Arbeit, etwa  $A_1$ , geleistet:

$$(5) \quad A_1 = v_1 p_1 - v_2 p_2 = v_1 \varphi(\rho_1) - v_2 \varphi(\rho_2).$$

Noch eine Arbeit wird aber an der Unstetigkeitsstelle selbst geleistet; denn beim Durchgang derselben dehnt sich die Gasmasse  $\rho_1 v_1$  aus, indem die Dichte des Gases von  $\rho_1$  auf  $\rho_2$  heruntersinkt. Wenn man das Gesetz  $\varphi(\rho)$  auch für die Unstetigkeitsstelle beibehält, so muss man diese Arbeit den Molecularkräften zuschreiben, und die Ausdehnung des Gases an dieser Stelle als einen langsam vor sich gehenden Process

1) Wir machen dabei mit Riemann die Annahme, dass die Derivirte von  $\varphi(\rho)$  mit wachsendem  $\rho$  nicht abnimmt, was in der Wirklichkeit gewiss immer der Fall ist.

betrachten, bei welchem aufgenommene Wärme in Arbeit verwandelt wird. Gerade diese Annahme wird für uns später Gegenstand eingehenderer Betrachtungen werden. Jetzt wollen wir aber die Riemann'schen Untersuchungen verfolgen, und zunächst diese Arbeit, welche bei der Ausdehnung des Gases an der Unstetigkeitsstelle geleistet wird, etwa  $A_2$ , berechnen. Dehnt sich eine Gasmasse  $\rho_1 v_1$ , die in einer Röhre von dem Querschnitt eins von zwei Stempeln mit dem Abstände  $h$  unter einem Druck  $p$  eingeschlossen ist, um  $dh$  aus, so ist die geleistete Arbeit:

$$p dh = -p \rho_1 v_1 \frac{d\rho}{\rho^2} = -\rho_1 v_1 \frac{\varphi(\rho) d\rho}{\rho^2}.$$

Es ist daher:

$$(6) \quad A_2 = \int p dh = -\rho_1 v_1 \int_{\rho_1}^{\rho_2} \frac{\varphi(\rho)}{\rho^2} d\rho.$$

Die Gleichung der lebendigen Kraft lautet mithin:

$$(7) \quad AL = \frac{\rho_1 v_1}{2} (v_2^2 - v_1^2) = v_1 \varphi(\rho_1) - v_2 \varphi(\rho_2) - \rho_1 v_1 \int_{\rho_1}^{\rho_2} \frac{\varphi(\rho)}{\rho^2} d\rho.$$

Trägt man die Werthe für  $v_1$  und  $v_2$  aus (3) hier ein, so erhält man die Gleichung der lebendigen Kraft in der Form:

$$(8) \quad \int_{\rho_1}^{\rho_2} \frac{\varphi(\rho) d\rho}{\rho^2} = -\frac{1}{2} \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 \rho_2} (\varphi(\rho_1) + \varphi(\rho_2)).$$

Legen wir das Poisson'sche Gesetz zu Grunde:  $\varphi(\rho) = a^2 \rho^k$ , so nimmt dieselbe folgende Gestalt an:

$$(9) \quad \frac{\rho_2^{k-1} - \rho_1^{k-1}}{k-1} = -\frac{1}{2} \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 \rho_2} (\rho_1^k + \rho_2^k) \quad [k \geq 1].$$

Für  $k=1$ , also  $\varphi(\rho) = a^2 \rho$  (das Mariotte'sche Gesetz) ist:

$$(10) \quad \log \left( \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) = \frac{\rho_1^2 - \rho_2^2}{2 \rho_1 \rho_2}.$$

Führt man eine neue Variable  $x = \rho_2 / \rho_1$  in diese Gleichung (10) ein, so erhält man:

$$(11) \quad 2 \log \left( \frac{1}{x} \right) = \frac{1}{x} - x.$$

Man sieht nun: wird das Mariotte'sche Gesetz angenommen, so muss, damit für diesen einfachen Fall die Gleichung der lebendigen Kraft aufrecht erhalten bleibt, für jedes beliebige  $x$  die Relation (11) bestehen, was selbstverständlich unmöglich ist. Mit anderen Worten, es sind die Riemann'schen Gleichungen unter Zugrundelegung des Mariotte'schen Gesetzes nicht in Uebereinstimmung mit dem Princip der Erhaltung der Energie. Aehnliches gilt unter Annahme des Poisson'schen Gesetzes; denn aus (9) sieht man, dass  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  nicht beliebig sein dürfen, sondern durch folgende Gleichung  $(k+1)$ ten Grades miteinander verknüpft sind:

$$(12) \quad (k-1)(x^{k+1}-1) - (k+1)(x^k - x) = 0,$$

wo  $x = \varrho_2/\varrho_1$  gesetzt wird.

Diese Gleichung drückt nun aus, dass bloß unter dieser Verbindung (12) der  $\varrho$  die Gleichung der lebendigen Kraft aufrecht erhalten bleiben kann. Die  $\varrho$  darf man aber keiner Bedingung unterwerfen; sie sind gänzlich voneinander unabhängig. Infolgedessen gelangt man zu dem Schlusse, dass unter Zugrundelegung des Gesetzes  $p = a^2 \varrho^k$  die Riemann'schen Gleichungen nicht in Uebereinstimmung mit dem Princip der Erhaltung der Energie bleiben.

Wenn wir zunächst nun das Gesetz  $\varphi(\varrho)$  unbestimmt liessen, indem wir von der allgemeinen Gleichung der lebendigen Kraft (7) ausgingen, so könnten wir dieselbe immer als unzweifelhaft richtig betrachten, und behaupten, sie diene zur Bestimmung des Gesetzes  $\varphi(\varrho)$ . Wir erhielten dann eine Form für  $\varphi(\varrho)$ , welcher aber jedenfalls kein in der Natur vorkommendes Gas entspreche. In der That ist die Bestimmung dieser Function  $\varphi(\varrho)$  sehr einfach. Denn differentirt man (8) nach  $\varrho_2$ , ersetzt man dann  $\varrho_1 \sim a$ ,  $\varphi(\varrho_1) \sim b$ ,  $\varrho_2 \sim \varrho_1$  und  $\varphi(\varrho_2) \sim \varphi$ , so erhält man folgende Differentialgleichung;

$$(13) \quad \frac{d\varphi}{d\varrho} + \frac{a\varphi}{\varrho(a-\varrho)} - \frac{ab}{\varrho(a-\varrho)} = 0.$$

Zur Integration derselben wenden wir nun die Methode der Variation der Constanten an. Demnach stellt sich als erste Aufgabe die Auflösung der einfacheren Differentialgleichung dar:

$$\frac{d\varphi}{d\varrho} + \frac{a\varphi}{\varrho(a-\varrho)} = 0,$$

deren Integral lautet:

$$\log q - \log \left( \frac{a - q}{q} \right) = \text{const.}$$

Oder:

$$(14) \quad q = C \left( \frac{a - q}{q} \right),$$

wo  $C$  die Variationsconstante bezeichnet.

Setzt man nun diesen Werth für  $q$  in (13) ein, so ergibt sich zur Bestimmung von  $C$  als Function von  $\rho$  die Differentialgleichung:

$$\frac{dC}{d\rho} - \frac{ab}{(a - \rho)^2} = 0,$$

woraus folgt:

$$C = \frac{ab}{a - \rho} + \text{const.}$$

Trägt man schliesslich diesen Werth für  $C$  in (14) ein, so erhält man:

$$q = \left( \frac{a - \rho}{\rho} \right) \left( \frac{ab}{a - \rho} + \text{const.} \right)$$

Die hier auftretende willkürliche Constante lässt sich durch die Anfangsbedingung  $q(a) = b$  bestimmen. In der That hat sie den Werth Null, wie man sich leicht überzeugen kann. Infolgedessen nimmt  $q$  die ganz unzulässige Form  $q = ab/\rho$  an. Es stehen somit die Riemann'schen Gleichungen für jede physikalisch mögliche Function  $q$  mit dem Princip der Erhaltung der lebendigen Kraft in Widerspruch.

Wir fragen nun zunächst, warum die Riemann'schen Gleichungen der Gleichung der lebendigen Kraft nicht genügen. Die Ursache liegt nicht, wie Lord Rayleigh<sup>1)</sup> meint, darin, dass die Grundgleichungen an sich unrichtig sind, — hieraus schliesst er, dass Verdichtungsstösse in einem Gase überhaupt nicht vorkommen können — sondern, wie wir schon angedeutet haben, in der Annahme, dass für eine Unstetigkeitsstelle das Gesetz  $p = q(\rho)$  gilt. An einer solchen Stelle kann ein derartiges Gesetz, welches unter Annahme einer langsam vor sich gehenden Ausdehnung gefunden wurde, unmöglich gültig bleiben. Wir wollen also hier dieses Gesetz fallen lassen und an dessen Stelle zunächst keine bestimmte Relation zwischen  $p$  und  $\rho$  annehmen, sondern bloss die jedenfalls gültige Rela-

1) Vgl. Note 2 p. 461.

tion  $p = R \varrho T$  festhalten, wo  $R$  eine Constante,  $T$  die absolute Temperatur ist. Die gesuchte Relation ist dann aus dem Princip der Erhaltung der Energie zu bestimmen, mit Hülfe der Annahme, dass Wärmeleitung und Strahlung ausgeschlossen sind.

Gehen wir nun von der kinetischen Gastheorie aus und denken uns also eine Gasmasse  $m$  oder vielmehr deren Atome, die eine gewisse kinetische Energie  $\lambda$  besitzen, so gilt für  $\lambda$  das einfache Gesetz  $\lambda = m C T$ , wo  $C$  die spezifische Wärme bei constantem Volumen ist. Da wir nun Wärmeleitung ausgeschlossen haben, so wird diese Energie  $\lambda$  vermindert, wenn, wie in dem betreffenden Falle, eine Arbeit  $A$  gegen einen äusseren Druck  $p$  geleistet wird. Ganz allgemein ist nun die von einer Gasmasse  $m$  aufgenommene Wärmemenge  $dQ$  durch den Ausdruck gegeben:

$$dQ = A\lambda + A.J = Cm(T_2 - T_1) + A.J = C m dT + A.J,$$

wo  $J$  das mechanische Wärmeäquivalent des betreffenden Gases bezeichnet. Dehnt sich das Gas langsam aus, so gilt das Gesetz  $p = R \varrho T$ . Aus demselben ergibt sich alsdann durch Differentiation folgender Ausdruck für  $dT$ :

$$dT = \frac{dp}{R\varrho} - \frac{p d\varrho}{R\varrho^2}.$$

Wenn wir nun die lebendige Kraft der sichtbaren Bewegung vernachlässigen, so ist die geleistete Arbeit  $A$ :

$$A = p dv = \frac{m p}{\varrho^2} d\varrho.$$

Infolgedessen kann man  $dQ$  in der Form schreiben:

$$dQ = C m dT - \frac{J m p d\varrho}{\varrho^2} = \frac{m}{R} \left( \frac{C dp}{\varrho} - \frac{C p d\varrho}{\varrho^2} - \frac{J R p d\varrho}{\varrho^2} \right).$$

Da wir nun bei der Ausdehnung unseres Gases Wärmeleitung ausgeschlossen haben (eine sogenannte adiabatische Ausdehnung), so ist  $dQ = 0$ ; hieraus folgt:

$$\frac{C dp}{p} = (C + J R) \frac{d\varrho}{\varrho},$$

woraus sich durch Integration

$$p = a \varrho^{\frac{C + J R}{C}}$$

das Poisson'sche Gesetz ergibt.

Dass unter Zugrundelegung des Poisson'schen Gesetzes für eine Unstetigkeitsstelle die Gleichung der lebendigen Kraft nicht aufrecht erhalten bleibt, haben wir schon auf p. 466 gesehen. Es gilt aber obige Ableitung des Poisson'schen Gesetzes für eine solche Stelle nicht mehr, weil bei Verdichtungsstössen erstens die Ausdehnung in der That nicht langsam, sondern plötzlich erfolgt, und in folgedessen das Glied der sichtbaren Energie nicht vernachlässigt werden darf, und zweitens das Gesetz  $p = R \varrho T$  nur gültig bleibt, wenn das Gas keine heftige sichtbare Bewegung hat, zwei Fehler, die wir bei der Aufstellung der obigen Gleichung offenbar begehen mussten. Wir wollen daher für die Verdichtungsstösse zunächst umgekehrt die Relation zwischen  $p$  und  $\varrho$  aus der Gleichung der Energie ableiten. Wir gehen zu diesem Zwecke auf die mechanische Wärmetheorie zurück, indem wir die an der Unstetigkeitsstelle geleistete Arbeit auf keinen gegen die Molecularkräfte wirkenden Druck zurückzuführen versuchen, sondern einer Abnahme der sogenannten inneren lebendigen Kraft  $\lambda$  des betreffenden Gases zuschreiben. Hierdurch fallen die Schwierigkeiten, die bei der Aufstellung eines Ausdruckes für den Druck  $p$  auftraten, fort. Die innere Energie des Gases unterwerfen wir wieder dem einfachen Gesetz  $\lambda = m C T$ .

Die Gleichung der lebendigen Kraft:

$$\Delta L + \Delta \lambda = A$$

lautet dann für den betreffenden Fall:

$$(15) \quad \frac{\varrho_1 v_1}{2} (v_2^2 - v_1^2) + \varrho_1 v_1 C (T_2 - T_1) = p v_1 - p_2 v_2.$$

Aus dieser Gleichung (15) und den drei übrigen Bedingungengleichungen (1) und (2):

$$(1) \quad \varrho_1 v_1 = \varrho_2 v_2, \quad (2) \quad p_1 - p_2 = \varrho_1 v_1 (v_2 - v_1)$$

und:

$$(16) \quad p = R \varrho T = R P$$

können wir alle auftretende Grössen als Functionen irgend welcher drei bestimmen. Sind nun diese drei beliebig gegebenen Grössen etwa  $P_1$ ,  $\varrho_2$  und  $T_2$ , so lassen sich aus den vier obigen Gleichungen alle andere Grössen als Functionen derselben bestimmen, und zwar auf folgende Weise:

Mit Hülfe (16) lässt sich (15) in die Form bringen:

$$\frac{v_2^2 - v_1^2}{2} = (C + R)(T_1 - T_2).$$

Ersetzt man in dieser Gleichung  $v_2$  durch seinen Werth aus (1), so ergibt sich:

$$(17) \quad v_1^2 \frac{\varrho_1^2 - \varrho_2^2}{2 \varrho_2^2} = (C + R)(T_1 - T_2).$$

Aus (2) erhält man mit Hülfe (1) und (16):

$$(18) \quad \frac{\varrho_1}{\varrho_2} v_1^2 (\varrho_1 - \varrho_2) = R(\varrho_1 T_1 - \varrho_2 T_2).$$

Dividirt man zunächst (17) durch (18), so ergibt sich:

$$\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2 \varrho_1 \varrho_2} = K \frac{T_1 - T_2}{\varrho_1 T_1 - \varrho_2 T_2}, \quad \text{wo } K = \frac{C + R}{R} \text{ ist.}$$

Hieraus folgt:

$$(19) \quad \varrho_1^2 T_1 - \mu \varrho_1 \varrho_2 T_1 = \varrho_2^2 T_2 - \mu \varrho_1 \varrho_2 T_2,$$

wo als Bezeichnungsweise gesetzt wird:  $\mu = 2K - 1$ .

Hierdurch haben wir nun zwischen den vier Grössen  $\varrho_1$ ,  $\varrho_2$ ,  $T_1$  und  $T_2$  eine Relation (19) gewonnen, deren Bedeutung wir zunächst etwas genauer ins Auge fassen wollen. Sei zunächst  $v_1$  negativ, und mögen zu Anfang des Verdichtungsstosses die in dem linken Gase herrschenden Dichte und Temperatur mit  $\varrho_1'$  und  $T_1'$  resp. bezeichnet werden (vgl. Figur 2); dieselben können ja ganz beliebige Werthe haben. Nach dem ersten Zeitmoment bezeichne man die Dichte und Temperatur in dem Theile des Gases, welcher von der Störung schon durchwandert worden, mit  $\varrho_1$  und  $T_1$  (vgl. Figur 3). Für das Auftreten des betreffenden Verdichtungsstosses ist nun die

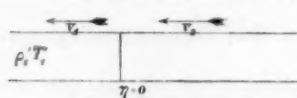


Fig. 2.

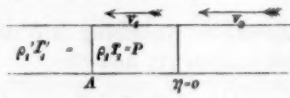


Fig. 3.

einzige zu erfüllende Bedingung die, dass das Product  $\varrho_1' T_1' = P_1$  ist. Für diesen Fall, wo nämlich  $\varrho_1' T_1' = P_1$  sein soll, können wir also anstatt  $\varrho_1 T_1$  in die obige Relation (19)  $P_1$  einführen, wo jetzt  $P_1$  als eine bekannte Grösse betrachtet werden kann. Man erhält alsdann für  $\varrho_1$  und  $T_1$  die Werthe:

$$(20) \quad \varrho_1 = \frac{\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2}{\mu \varrho_2 T_2 + P_1}, \quad T_1 = \frac{P_1 (\mu \varrho_2 T_2 + P_1)}{\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2}.$$



Wir sehen hieraus: wenn nur das Product  $\varrho_1' T_1'$  denselben Werth  $P_1$  hat, so wird der weitere Verlauf der Erscheinung der gleiche sein, was auch für Werthe  $\varrho_1'$  und  $T_1'$  haben mögen. Eine Dichten- resp. Temperaturunstetigkeit kann wohl an der linken Begrenzung der Störung, bei *A* Figur 3, auftreten; dies wird in der That der Fall sein, wenn  $\varrho_1'$  und  $T_1$  die Werthe (20) nicht haben.

Aus (18) erhält man nach einigen Umformungen die folgenden Werthe für  $v_1$  und  $v_2$ :

$$(21) \quad v_1 = -\sqrt{\frac{R(\mu \varrho_2 T_2 + P_1)^2}{(\mu - 1)(\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2)}}, \quad v_2 = -\sqrt{\frac{R(\mu P_1 + \varrho_2 T_2)}{(\mu - 1)\varrho_2}}.$$

Aus Gleichung (1) folgt, dass beide Wurzeln mit gleichem Zeichen genommen werden müssen. Es muss also hier auch  $v_2$  negativ sein. Für einen Verdichtungsstoss muss nun  $v_1 - v_2$  positiv sein; daher muss für den betreffenden Fall, wie man aus dem Ausdruck für  $v_1 - v_2$  sieht:

$$(22) \quad v_1 - v_2 = -\sqrt{\frac{(\mu - 1)R}{\varrho_2} \frac{\varrho_2 T_2 - P_1}{\sqrt{\mu P_1 + \varrho_2 T_2}}},$$

$P_1 > \varrho_2 T_2$  sein. Falls  $v_1$  und daher auch  $v_2$  positiv sind, müssen  $\varrho_1$ ,  $T_1$  und das Product  $\varrho_2' \times T_2' = P_2$  als die gegebenen Grössen betrachtet werden. Dieser Fall kann durch Vertauschung von links mit rechts auf den betreffenden zurückgeführt werden (vgl. Schema (27)).

Wir sehen nun: „Sind allein  $\varrho_2$ ,  $T_2$  und  $\varrho_1' T_1' = P_1$  beliebig gegeben, so müssen sich die übrigen Grössen  $\varrho_1$ ,  $T_1$ ,  $v_1$  und  $v_2$  durch die obigen Functionen von  $\varrho_2$ ,  $T_2$  und  $P_1$  (20) und (21) bestimmen lassen, wobei sich nur für  $P_1 > \varrho_2 T_2$  ein Verdichtungsstoss bilden kann.“ Wären dagegen noch andere als die drei Grössen  $\varrho_2$ ,  $T_2$  und  $\varrho' T = P_1$  beliebig gegeben, so könnte ein einziger Verdichtungsstoss nicht mehr auftreten; in der That treten dann andere Zustände ein, die wir später zu untersuchen haben werden.

Den ersten Theil unserer Untersuchungen, in dem wir gesehen haben, wie der Gleichung der lebendigen Kraft in einem einfachen vorgelegten Fall zu genügen war, könnten wir jetzt abschliessen, wir wollen dieselben aber weiter verfolgen, indem wir die aus der Anschauung gewonnene Bedingung  $P_1 > \varrho_2 T_2$  für das Zustandekommen des

oben betrachteten Verdichtungsstosses nach Riemann's Methode aus den Gleichungen verificiren, wobei zugleich die Auflösung der zugehörigen Discontinuität, welche für  $P_1 < \rho_2 T_2$  eintritt, näher berechnet werden kann. Zu diesem Zwecke hat man in erster Linie festzustellen, wie in der That die Auflösung eines Verdichtungsstosses geschieht. Wir betrachten den betreffenden Verdichtungsstoss nach dem ersten Augenblicke  $dt$ . Hat sich dann eine continuirliche Uebergangsschicht an der vorderen oder hinteren Seite des Verdichtungsstosses gebildet, so wird derselbe durch diese Uebergangsschicht sofort aufgelöst. Es handelt sich daher blos darum, nachzuweisen, ob eine continuirliche Uebergangsschicht hier auftritt.

Zur Lösung der eben aufgestellten Frage beachten wir dass, wie schon Riemann fand, die Werthe von  $r = \frac{1}{2}(f'(\rho) + u)$  mit der Geschwindigkeit  $u + \sqrt{\varphi'(\rho)}$ , welche wir  $r$  nennen wollen, die Werthe von  $s = \frac{1}{2}(f'(\rho) - u)$  mit der Geschwindigkeit  $u - \sqrt{\varphi'(\rho)}$ , welche wir  $s$  nennen wollen, fortwandern. Dabei ist:

$$f(\rho) = \int \sqrt{\varphi'(\rho)} d \log \rho.$$

An einer Unstetigkeitsstelle muss daher, wie man aus diesen Relationen ersieht, mindestens eine der beiden Grössen  $r$  und  $s$  unstetig sein.

Indem wir nun zu unserer Frage zurückkehren, denken wir uns zunächst, es habe sich in der That in dem ersten Moment eine continuirliche Uebergangsschicht an der einen oder der anderen Seite des Verdichtungsstosses oder beiderseits gebildet. Da nun die Bewegung in einer derartigen Schicht eine continuirliche ist, so gelten dafür die obigen Relationen von Riemann. Es würde daher in der  $r$ -Curve noch ein sehr jäher, aber nicht mehr discontinuirlicher Uebergang stattfinden. In der  $s$ -Curve kann aber ein solcher Uebergang nicht stattfinden, da ja die Geschwindigkeiten  $f_1$  und  $f_2$ , mit denen ihre Ordinaten zu beiden Seiten der Uebergangsstelle fortwandern, wesentlich negativ sind, und daher ein jäher Uebergang in der  $s$ -Curve einen zweiten mit negativer Geschwindigkeit fortwandernden Verdichtungsstoss liefern würde. Nach dem ersten Moment laufen die beiden Curven auseinander; infolgedessen kann der Verlauf der  $s$ -Curve bei der Unter-

suchung des angenommenen Verdichtungsstosses (Unstetigkeitsstelle) nicht in Betracht kommen. Das Fortbestehen oder die Auflösung des betreffenden Verdichtungsstosses kann also von dem Verlauf der  $r$ -Curve allein abhängen. Hat sich nun eine continuirliche Uebergangsschicht an Stelle der Discontinuität gebildet, so wird die Geschwindigkeit  $r$ , mit welcher jeder Punkt der  $r$ -Curve fortschreitet; links davon:

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} r_1 = v_1 + \sqrt{\varphi'(\rho_1)} = v_1 + \sqrt{k R T_1} \\ \text{rechts davon} \\ r_2 = v_2 + \sqrt{\varphi'(\rho_2)} = v_2 + \sqrt{k R T_2} \end{array} \right.$$

wobei im ersten Moment nach der Auflösung  $v_1, v_2, T_1, T_2$  etc. noch gleich den Anfangswerthen sind.

Ist nun in (23)  $r_1 > 0 > r_2$ , wo Null die Geschwindigkeit des Verdichtungsstosses bezeichnet, so bedeutet dies: Eine continuirliche Uebergangsschicht kann sich weder an der einen noch der anderen Seite des Verdichtungsstosses bilden; d. h. der Verdichtungsstoss schreitet als solcher, ohne sich aufzulösen, fort. Dass dies der Fall ist, sieht man aus folgendem Grunde: versucht nämlich eine continuirliche Uebergangsschicht sich zu bilden, so wird jeder Punkt desselben sofort eine Geschwindigkeit  $r_1$  resp.  $r_2$  grösser resp. kleiner als Null erhalten; mit andern Worten es gelangt jeder Punkt der gedachten Uebergangsschicht, sobald er als solcher an der Grenze des Verdichtungsstosses aufzutreten versucht, da er vermöge der Zustandsbedingungen eine grössere resp. kleinere Geschwindigkeit als die des Verdichtungsstosses gewinnt, in den Verdichtungsstoss selber hinein; d. h. er verschwindet als solcher, vielmehr er kommt nie zum Vorschein. Ist nun dagegen  $r_1 < 0$  oder  $r_2 > 0$ , so sieht man aus demselben Grunde, dass auf der einen Seite des Verdichtungsstosses eine solche continuirliche Uebergangsschicht erhalten bleibt, und sich alsdann als solche immer weiter ausbreitet, d. h. der Verdichtungsstoss löst sich sofort auf. Interessant wäre es zu untersuchen, mit welchen Geschwindigkeiten sich so eine continuirliche Uebergangsschicht ausbreitet; hierauf kommen wir bei einem später durchzuführenden Beispiel zurück.

Um nun zu entscheiden ob die betreffende Verdichtungs-

stoss (Discontinuität<sup>1)</sup> als solche fortbesteht oder sich sofort auflöst, ist nur die Entwicklung sowie die wirkliche Auswerthung der Ausdrücke für  $r_1$  und  $r_2$ , die durch Formeln (23) gegeben werden, nöthig. Aus (20), (21) und (23) folgt nun:

$$r_1 = -\sqrt{\frac{R(\mu \varrho_2 T_2 + P_1)^2}{(\mu - 1)(\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2)}} + \sqrt{\frac{k R P_1 (\mu \varrho_2 T_2 + P_1)}{\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2}}$$

$$r_2 = -\sqrt{\frac{R(\mu P_1 + \varrho_2 T_2)}{(\mu - 1)\varrho_2}} + \sqrt{k R T}.$$

Diese Ausdrücke lassen sich in die folgenden umformen:

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} r_1 = +\sqrt{\frac{k R P_1 (\mu \varrho_2 T_2 + P_1)}{\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2}} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{1 + \mu \frac{\varrho_2 T_2}{P_1}}{1 + \mu}} \right\} \\ r_2 = +\sqrt{k R T_2} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{1 + \mu \frac{P_1}{\varrho_2 T_2}}{1 + \mu}} \right\} \end{array} \right.$$

Hieraus sehen wir:

Ist  $P_1 > \varrho_2 T_2$ , so ist  $r_1 > 0 > r_2$ , d. h. der Verdichtungsstoss bleibt als solcher bestehen, ist dagegen  $P_1 < \varrho_2 T_2$ , so ist  $r_1 < 0 < r_2$ , d. h. der Verdichtungsstoss<sup>1)</sup> löst sich sofort auf, was mit dem früher gefundenen übereinstimmt.“

*Beispiel eines einzigen Verdichtungsstosses.* „Ein Luftstrom in welchem ein beliebiger gegebener Druck herrscht, stösst gegen einen zweiten Luftstrom von der Dichte eins, welcher sich unter einem Druck von einer Atmosphäre und einer Temperatur von 0° C befindet. Welche Geschwindigkeiten müssen beide Luftströme haben, damit der Verdichtungsstoss in Ruhe bleibt?“ Indem wir dem ganzen Systeme (vgl. Fig. 4) eine progressive Geschwindigkeit ( $-v_2$ ) von links nach rechts ertheilen, formulirt sich das Problem folgendermassen: „Ein

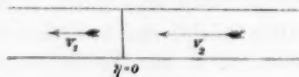


Fig. 4.

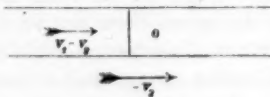


Fig. 5.

Luftstrom unter gegebenem Druck und der Geschwindigkeit

1) Für  $P_1 < \varrho_2 T_2$  ist, genauer ausgedrückt, das Wort „Verdichtungsstoss“ immer durch das Wort „Discontinuität“ zu ersetzen. Der Verdichtungsstoss ist in der That eine festbestehende Discontinuität.

$v_1 - v_2$  (man vgl. Fig. 5) stösst gegen einen zweiten sich in Ruhe befindenden Luftstrom von der Dichte Eins, welcher sich unter einem Druck von einer Atmosphäre und einer Temperatur von  $0^\circ \text{C}$  befindet. Gesucht werden die Zustandsbedingungen, unter welchen beim Zusammenstosse der beiden Ströme ein einziger Verdichtungsstoss auftritt. Von besonderem Interesse wird jedoch für uns der Werth von  $(-v_2)$  sein, mit welcher sich der Verdichtungsstoss in die in Ruhe gedachte Luft hineinpflanzt.

Gegeben sind:

$$\varrho_2 = 1, T_2 = \frac{273^\circ \text{C}}{273^\circ \text{C}} = 1, P_1 = m P_0$$

wo  $P_0$  einem Druck von einer Atmosphäre entspricht, und  $m$  eine beliebige Constante grösser als Eins ist. Unserer Bezeichnungsweise zufolge ist ferner:

$$\mu = 2K - 1 \quad K = \frac{C + R}{R}$$

wo  $C$  die specifische Wärme bei constantem Volumen,  $C + R$  bei constantem Druck bezeichnet. Den Ausdruck:

$$\frac{C + R}{C}$$

pfllegt man ferner mit  $k$  zu bezeichnen. Wenn wir nun als Werthe für diese Constanten die heutzutage wahrscheinlichsten zu Grunde legen, so ist für Luft  $k = 1,4$ ; daher  $\mu = 6$ .

Aus den Formeln (20) und (21) ergeben sich dann für  $\varrho_1$ ,  $T_1$ ,  $v_1 - v_2$ , und  $-v_2$  die gesuchten numerischen Werthe, sobald man dem Druck  $p_1$  oder  $P_1$ , einen bestimmten Werth ertheilt. Wir wollen hier diese numerische Rechnung für einen bestimmten Werth von  $P_1$  durchführen und zwar für  $P_1 = 2 P_0$ . Hierfür erhält man ohne Weiteres aus Formel (20) für  $\varrho_1$  und  $T_1$  die Werthe:

$$\varrho_1 = 1,63 \quad T_1 = \frac{273^\circ + 63^\circ}{273^\circ},$$

einer Temperatur von  $63^\circ \text{C}$  entsprechend. Um numerische Werthe für  $v_1$  und  $v_2$  zu gewinnen, hat man zuerst ein Geschwindigkeitsmass einzuführen; als Einheit für dieselben möge nun die Schallgeschwindigkeit  $u_0$ , einer Temperatur von  $0^\circ \text{C}$  entsprechend, gewählt werden. Nehmen wir mit Riemann

$$u_0 = \sqrt{\gamma(\varrho)} = \sqrt{k a^2 \varrho_0^{k-1}} = \sqrt{k a^2 \frac{\varrho_0^k}{\varrho_0}} = \sqrt{k \frac{P_0}{\varrho_0}} = \sqrt{k R T_0}$$

an, so lassen sich  $v_1$  und  $v_2$  aus Formel (21) folgendermassen bestimmen:

$$v_1 = -\sqrt{\frac{R(6P_0 + 2P_0)^2}{5(12P_0 + P_0)}} = -\sqrt{\frac{kRT_0 8^2}{5 \cdot 13 \cdot k}} = -\frac{8u_0}{\sqrt{7 \cdot 13}} = -0,84u_0$$

$$v_2 = -\sqrt{\frac{R(12P_0 + P_0)}{5}} = -\sqrt{\frac{kRT_0 \cdot 13}{5 \cdot 1 \cdot 4}} = -\sqrt{\frac{13}{7}}u_0 = -1,36u_0$$

woraus folgt:

$$v_1 - v_2 = 0,52u_0.$$

Für  $P_1 < P_0$ , einer sich auflösenden Discontinuität entsprechend, können wir ebenfalls die eintretenden Zustände genauer untersuchen. Wir wollen, wie oben für  $P_1 > P_0$ , auch hier die numerische Rechnung für einen bestimmten Werth von  $P_1$ , etwa  $P_1 = \frac{1}{2}P_0$ , durchführen. Man erhält aus (20) für  $q_1$  und  $T_1$  die Werthe:

$$q_1 = 0,615 \quad T_1 = \frac{273^\circ - 51,20^\circ}{273^\circ},$$

eine Temperatur von  $-50,20^\circ$  C entsprechend. Aus (21) ergeben sich für  $v_1$  und  $v_2$  folgende Werthe:

$$v_1 = -\sqrt{\frac{R(6P_0 + \frac{1}{2}P_0)^2}{5(6 \cdot \frac{1}{2}P_0 + P_0)}} = -\sqrt{\frac{kRT_0(6\frac{1}{2})^2}{5 \cdot 4 \cdot k}} = -\frac{13u_0}{2\sqrt{28}} = -1,228u_0$$

$$v_2 = -\sqrt{\frac{R(6 \cdot \frac{1}{2}P_0 + P_0)}{5}} = -\sqrt{\frac{kRT_0 \cdot 4}{5 \cdot k}} = -\sqrt{\frac{4}{7}}u_0 = -0,756u_0.$$

In diesem Falle,  $P_1 < P_0$ , können die Werthe von  $(-v_2)$ , mit welchen die Discontinuität fortwandern würde, wenn sich dieselbe nicht sofort auflöste, uns nicht mehr interessieren, vielmehr werden jetzt an deren Stelle die Geschwindigkeiten  $r_1$  und  $r_2$  in den Vordergrund des Interesses treten, mit welchen sich die Punkte der  $r$ -Curve der continuirlichen Uebergangsschicht, die das Auflösen derselben herbeibringt, fortpflanzen; sie ergeben also, wenn auch nur qualitativ, die Geschwindigkeiten, mit welchen die sich auflösende Discontinuität sich in die ruhende Luft ausbreitet. Infolgedessen wollen wir für  $P_1 < P_0$  anstatt die Werthe von  $v_2$  die Geschwindigkeiten  $r_1$  und  $r_2$  etwas genauer ins Auge fassen. Es ist nun nach (24):

$$r_1 = \sqrt{\frac{kRP_1(\mu q_2 T_2 + P_1)}{\mu q_2 P_1 + q_2^2 T_2}} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{1 + \mu \frac{q_2 T_2}{P_1}}{1 + \mu}} \right\}$$

$$r_2 = \sqrt{k R T_2} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{1 + \mu \frac{P_1}{\varrho_2 T_2}}{1 + \mu}} \right\}$$

Indem wir  $r_1$  und  $r_2$  für  $P_1 = \frac{1}{2} P_0$  auswerthen, erhalten wir:

$$r_1 = \sqrt{\frac{k R \frac{1}{2} P_0 (6 P_0 + \frac{1}{2} P_0)}{3 P_0 + P_0}} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{13}{7}} \right\} = \frac{\sqrt{13}}{4} u_0 - \frac{13}{4\sqrt{7}} u_0 = -0,327 u_0$$

$$r_2 = \sqrt{k R T_0} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{4}{7}} \right\} = 0,244 u_0.$$

Oder wenn wir  $r_1$  und  $r_2$  auf die ruhende Luft (das rechte Gas) beziehen, und mit  $r_1'$  und  $r_2'$  resp. bezeichnen:

$$r_1' = r_1 - v_2 = 0,429 u_0$$

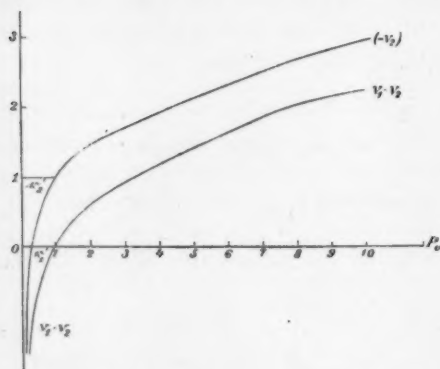
$$r_2' = r_2 - v_2 = u_0.$$

Um eine Uebersicht zu gewinnen, wollen wir zunächst  $P_1$  der Reihe nach verschiedene Werthe ertheilen und analog den obigen zwei Fällen, je nachdem  $P_1 >$  oder  $<$  als  $P_0$  ist, die entsprechenden Werthe von  $\varrho_1$ ,  $T_1$ ,  $v_1 - v_2$ ,  $v_2$ ,  $r_1$  und  $r_2$  berechnen. Dieselben fassen wir alsdann in folgender Tabelle zusammen:

$\varrho_2 = 1$		$T = \frac{273^\circ + 0^\circ}{273^\circ}$ , einer Temperatur von $0^\circ$ C. entsprechend				
$P_1$	$\varrho_1$	Temperatur im linken Luft- strom $^\circ$ C.	$v_1 - v_2$ in $u_0$	$r_1'$ in $u_0$	$r_2'$ in $u_0$	
0,1	0,262	- 168,9	- 1,34	- 0,728	1	Die Discontinuität löst sich auf.
0,21	0,362	- 114,8	- 1,00	- 0,283	1	
0,3	0,445	- 88,9	- 0,79	0,032	1	
0,5	0,615	- 52,2	- 0,47	0,429	1	
0,7	0,776	- 22,9	- 0,25	0,701	1	
0,9	0,928	- 8,1	- 0,07	0,910	1	
				$(-v_2)$ in $u_0$		
1,1	1,070	7,65	0,07	1,04		Der Ver- dichtungs- stoss bleibt bestehen
1,5	1,333	34,13	0,30	1,20		
2,0	1,625	63,00	0,52	1,36		
3,0	2,111	114,93	0,87	1,65		
3,47	2,305	138,14	1,00	1,77		
4,0	2,500	168,80	1,13	1,89		
5,0	2,818	211,45	1,36	2,11		
10,0	3,813	443,10	2,18	2,95		



Ueber die in den zwei letzten Colonnen dieser Tabelle vorkommenden Grössen sei noch folgendes bemerkt: Um eine bessere Uebersicht derselben zu gewinnen, tragen wir ihre hier ausgerechneten Werthe, nämlich,  $v_1 - v_2$  ( $-v_2$ ),  $r_1$  und  $r_2$  resp. als Punkte einer Curve, deren Abscisse  $P$  ist, auf; wir erhalten dann das in der nebenstehenden Zeichnung dargestellte Curvensystem. Vor allen merkt man nun, dass für  $P_1$  nahe gleich  $P_0$ , was einer kleinen Geschwindigkeit des anstossenden Luftstromes relativ gegen die in Ruhe gedachte Luft entspricht,  $-v_2$  nahe gleich der Schall-



geschwindigkeit wird, ein Resultat, welches vor auszusehen war. Ferner, mit abresp. zunehmendem  $P_1$  wächst gleichzeitig

$$|v_1 - v_2|^{1)},$$

bis sie schliesslich die Schallgeschwindigkeit  $u_0$  erreicht; das ent-

sprechende  $P_1$  lässt sich, wie man sich mit Hülfe der Formel (21) leicht überzeugen kann, durch die quadratische Gleichung bestimmen:

$$5 R (P_1 - P_0)^2 = (6 P_1 + P_0) u_0^2$$

oder mit numerischen Coefficienten geschrieben und geordnet:

$$50 P_1^2 - 180 P_1 + 36 = 0$$

deren zwei Wurzel 3,47 und 0,21 sind. Für  $\varrho_1 > \varrho_2$  ist offenbar 3,47 die zu wählende Quadratwurzel, für  $\varrho_1 < \varrho_2$  0,21. Solange nun  $0,21 P_0 < P_1 < 3,47 P_0$ , ist also  $|v_1 - v_2|$  kleiner als die Schallgeschwindigkeit. Sobald aber  $P_1 > 3,47 P_0$  oder  $P_1 < 0,21 P_0$ , tritt der abnorme Fall ein, dass  $|v_1 - v_2|$  grösser als die Schallgeschwindigkeit wird.

1) Die verticalen Striche sollen bedeuten, dass der absolute Betrag der betreffenden Grösse zu nehmen ist.

*Auftreten eines einzigen Verdichtungsstosses bei der absoluten Bewegung.* Dieser Fall unterscheidet sich von dem der relativen Bewegung bloss dadurch, dass die absolute Geschwindigkeit des Verdichtungsstosses selbst, sowie selbstverständlich die absoluten Geschwindigkeiten der beiden strömenden Gase, in unseren Bedingungsformeln auftreten; bis auf diesen Unterschied sind in Folge dessen die Betrachtungen zur Aufstellung der Formeln, wie ebenfalls die Bedingungsformeln selbst ganz dieselben wie dort. Um nun einen bestimmten Fall vor Auge zu haben, wollen wir hier wie vorher bei der relativen Bewegung uns zuerst auf den Fall beschränken, dass  $v_1$  und  $v_2$  negativ sind, dass also der Verdichtungsstoss sich relativ gegen jedes der Gase nach rechts bewegt, was wir einen vorwärtslaufenden Verdichtungsstoss nennen wollen. Der andere Fall, wo  $v_1$  und  $v_2$  positiv sind, weshalb der Verdichtungsstoss sich relativ gegen beide Gase nach links bewegt, was wir als einen rückwärtslaufenden Verdichtungsstoss bezeichnen wollen, lässt sich durch Bedingungsformeln, die durch eine Substitution in den für den betreffenden Fall aufzustellenden Bedingungsformeln gewonnen werden, darstellen. Wie sich in der That derselbe auf den betreffenden Fall zurückführen lässt, werden wir später sehen (vgl. p. 481).

Bezeichnet nun  $\eta$  die absolute Geschwindigkeit des vorwärtslaufenden Verdichtungsstosses,  $u_1$  bzw.  $u_2$  die absolute Geschwindigkeit des Gases links bzw. rechts von demselben (man vergl. Fig. 6), so ist:



Fig. 6.

$$(25) \quad u_1 = \eta + v_1, \quad u_2 = \eta + v_2$$

wo  $v_1$  und  $v_2$ , da sie sich auf die relative Bewegung des Gases in Bezug auf den Verdichtungsstoss beziehen, wie ebenso  $\rho_1$  und  $T_1$ , dieselben Werthe haben als vorher bei der relativen Bewegung (man vgl. Formeln (20) und (21)), wie man auch durch Aufstellung der vier Grundgleichungen für die betreffende Unstetigkeitsstelle nach einigen Umformungen derselben sich leicht überzeugen kann.<sup>1)</sup> Ersetzt man also  $\rho_1$  und  $T_1$  und  $v_1$

1) Für die betreffende Unstetigkeitsstelle lauten die vier Grundgleichungen folgendermassen:

und  $v_2$  durch diese Werthe (20) und (21), so erhält man:

$$(26) \quad \varrho_1 = \frac{\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^3 T_2}{\mu \varrho_2 T_2 + P_1}, \quad T_1 = \frac{P_1 (\mu \varrho_2 T_2 + P_1)}{\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^3 T_2}.$$

$$(26) \quad \eta = u_1 + \sqrt{\frac{R(\mu \varrho_2 T_2 + P_1)^2}{\mu - 1(\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^3 T_2)}} = u_2 + \sqrt{\frac{R(\mu P_1 + \varrho_2 T_2)}{(\mu - 1) \varrho_2}}.$$

Da nun eine neue Grösse  $\eta$  in unsere Formeln (26) eingetreten ist, so ist eine grössere Willkür möglich als in dem vorigen Falle der relativen Bewegung, wo bloss drei Grössen beliebig sein durften. Hier dürfen jetzt je vier der auftretenden Grössen beliebig gegeben sein. Es werden jedenfalls als solche zu bezeichnen sein  $\varrho_2$ ,  $T_2$  und  $u_2$ , Grössen, die sich auf den Theil des Gases beziehen, welcher zur Zeit noch nicht von der Störung beeinflusst wurde. In dem Theile, der theilweise von der Störung schon durchwandert ist, nämlich, dem mit dem

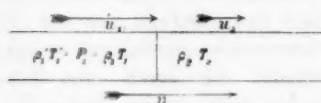


Fig. 7.

Index 1 (vgl. Fig. 7), darf höchstens bloss eine Grösse,  $P_1 = \text{constant}$ , dem Auftreten des einzigen vorwärtslaufenden Verdichtungsstosses entsprechend, als bekannt an-

$$(a) \quad \varrho_1 v_1 \left( \frac{u_2^3 - u_1^3}{2} \right) + \varrho_1 u_1 C(T_2 - T_1) = p_1 u_1 - p_2 u_2;$$

$$(b) \quad \varrho_1 v_1 = \varrho_2 v_2; \quad (c) \quad p_1 - p_2 = (u_2 - u_1) \varrho_1 v_1; \quad (d) \quad p = R P.$$

Hieraus lassen sich mit Hilfe der Relationen (25) die zwei folgenden Gleichungen (e) und (f) ableiten:

Aus (a), (c) und (d) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \varrho_1 v_1 \left( \frac{v_2^3 - v_1^3}{2} \right) + \varrho_1 v_1 \eta (v_2 - v_1) + \varrho_1 v_1 C(T_2 - T_1) &= p_1 v_1 - p_2 v_2 - \eta (p_1 - p_2) \\ &= R \varrho_1 v_1 (T_1 - T_2) - \varrho_1 v_1 \eta (v_2 - v_1) \end{aligned}$$

woraus folgt:

$$(e) \quad \frac{v_2^3 - v_1^3}{2} = (C + R) (T_1 - T_2).$$

Aus (b), (c) und (d):

$$(f) \quad (v_2 - v_1) \varrho_1 v_1 = \varrho_1 / \varrho_2 (\varrho_1 - \varrho_2) v_1^3 = R (\varrho_1 T_1 - \varrho_2 T_2).$$

Diese Gleichungen (e) und (f) sind nun nichts anders als (17) und (18); in Folge dessen ergeben sich aus denselben für  $\varrho_1$  und  $T_1$  sowie für  $v_1$  und  $v_2$ , als Functionen von  $\varrho_2$ ,  $T_2$  und  $P_1$  dieselben Werthe als die dort angegebenen (vgl. Formeln (20) und (21)). Hierdurch ist die Richtigkeit der auf indirectem Wege gewonnenen Werthe für  $\eta$  auf directem Wege nachgewiesen.

genommen werden; dieselbe betrachten wir als unsere vierte beliebig gegebene Grösse. In dem Theile des Gases, der links von der Ausgangsstelle des Verdichtungsstosses liegt, und in welchem wir Dichte und Temperatur mit  $\rho_1'$  und  $T_1'$  resp. bezeichnen wollen, sind  $\rho_1'$  und  $T_1'$  ganz beliebige Functionen von  $x$  und  $t$  — mit der einzigen Beschränkung  $\rho_1' T_1' = P_1$  —; in der That gilt hier in Bezug auf  $\rho_1'$  und  $T_1'$  ganz dasselbe, was früher bei der relativen Bewegung in Bezug auf diese Grössen gegolten hat (vgl. p. 471). Wir sind also hierdurch zu dem Resultate gelangt:

„Sind  $\rho_2$ ,  $T_2$ ,  $u_2$  und  $\rho_1' T_1' = P_1$  beliebig gegeben, so sind die übrigen Grössen  $\rho_1$ ,  $T_1$ ,  $u_1$  und  $\eta$  durch die obigen Functionen (26) von  $\rho_2$ ,  $T_2$ ,  $u_2$  und  $P_1$  bestimmt; hierdurch ist das Auftreten eines einzigen vorwärtslaufenden Verdichtungsstosses bedingt.“

Bevor wir nun zu dem Falle der Auflösung einer Discontinuität in zwei Verdichtungsstöße übergehen, wollen wir der Vollständigkeit halber die Bedingungsgleichungen für das Auftreten eines rückwärtslaufenden Verdichtungsstosses<sup>1)</sup> aufstellen. Die gesuchten Relationen kann man nun am leichtesten aus den für einen vorwärtslaufenden Verdichtungsstoss aufgestellten Bestimmungsgleichungen gewinnen, indem man für den Augenblick den mit der Geschwindigkeit  $\xi$  rückwärtslaufenden Verdichtungsstoss (vgl. Figuren 8 und 9) durch eine Drehung der



Fig. 8.

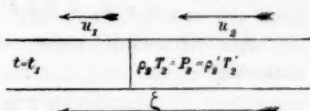


Fig. 9.

Coordinatenbeziehungen um  $180^\circ$  in einen vorwärtslaufenden Verdichtungsstoss verwandelt, alsdann die in den Bedingungsformeln für einen vorwärtslaufenden Verdichtungsstoss auftretenden Grössen der dieser Drehung des Coordinatensystems entsprechenden Substitution:

$$(27) \quad \begin{pmatrix} \eta & u_1 & u_2 & \rho_1 & \rho_2 & T_1 & T_2 & P_1 \\ -\xi & -u_2 & -u_1 & \rho_2 & \rho_1 & T_2 & T_1 & P_2 \end{pmatrix}$$

unterwirft. Es lauten dann die gesuchten Relationen:

1) Vgl. die Definition desselben auf p. 479.

$$(28) \left\{ \begin{array}{l} \rho_2 = \frac{\mu \rho_1 P_2 + \rho_1^2 T_1}{\mu \rho_1 T_1 + P_2} \quad T_2 = \frac{P_2 (\mu \rho_1 T_1 + P_2)}{\mu \rho_1 P_2 + \rho_1^2 T_1} \\ -\zeta = -u_2 + \sqrt{\frac{R(\mu \rho_1 T_1 + P_2)^2}{(\mu - 1)(\mu \rho_1 P_2 + \rho_1^2 T_1)}} = -u_1 + \sqrt{\frac{R(\mu P_2 + \rho_1 T_1)}{(\mu - 1) \rho_1}} \end{array} \right.$$

Was nun  $\rho_2'$  und  $T_2'$  als Functionen von  $x$  und  $t$  betrifft, so gilt für sie gerade das entsprechende was früher für  $\rho_1'$  und  $T_1'$  bei den vorwärtslaufenden Verdichtungsstoss gegolten hat.<sup>1)</sup>

Wir gelangen also hierdurch zu dem Resultate:

„Sind allein  $\rho_1$ ,  $T_1$ ,  $u_1$  und  $\rho_2' T_2' = P_2$  beliebig gegeben, so lassen sich bei dem rückwärtslaufenden Verdichtungsstosse die übrigen Grössen  $\rho_2$ ,  $T_2$ ,  $u_2$  und  $\zeta$  durch die Functionen (28) von  $\rho_1$ ,  $T_1$ ,  $u_1$  und  $P_2$  bestimmen.“

Dem Falle  $\rho_1 T_1 = \rho_2 T_2$  entspricht selbstverständlich keine Discontinuität im Gase. Man könnte also einen solchen Zustand als Grenzfall eines vorwärts = resp. rückwärtslaufenden Verdichtungsstosses, d. h. als eine fortschreitende Schallwelle auffassen, wenn man den zugehörigen  $u_1$  und  $u_2$  passende Werthe ertheilt. In dem einen sowol wie in dem anderen Falle ergibt sich dann aus dem Ausdrücke für  $\rho_1/\rho_2$  (vgl. (26) und (28)):

$$\rho_1 = \rho_2.$$

Als Grenzfall eines vorwärtslaufenden Verdichtungsstosses nimmt  $\eta$  die Form an:

$$\eta = u_1 + \sqrt{k R T_2} = u_2 + \sqrt{k R T_2}.$$

Als Grenzfall eines rückwärtslaufenden Verdichtungsstosses  $\zeta$ :

$$\zeta = u_1 - \sqrt{k R T_1} = u_2 - \sqrt{k R T_1}.$$

Hieraus sieht man, dass  $\rho_1 T_1 = \rho_2 T_2$  und  $u_1 = u_2$  die Bedingungen für das Auftreten einer einzigen Schallwelle sind, deren relative Geschwindigkeit durch  $\sqrt{k R T} = u_0$  d. h. der Schallgeschwindigkeit, gegeben wird.

Den Grenzfall  $\rho_1 T_1 = \rho_2 T_2$ ,  $u_1 \geq u_2$ , da derselbe mit den Formeln für eine einzige Schallwelle nicht in Einklang steht, hat man als Grenzfall des allgemeinen zu untersuchenden Falles (vgl. p. 490) zu betrachten.

Man könnte vielleicht meinen, der Fall  $P_1 \geq P_2$ ,  $u_1 = u_2$ ,

1) Vgl. p. 471 und 481.

der jedenfalls eine Discontinuität im Gase darstellt, würde auch einen Verdichtungsstoss liefern, der sich nach den obigen Formeln, den Bedingungsformeln für einen einzigen Verdichtungsstoss, (vgl. (26) und (28)) untersuchen liesse. Dass indess dieser Fall nicht in Uebereinstimmung mit der oben aufgestellten Formel für  $u_1 - u_2$  gebracht werden kann, sieht man aber sofort. Dies hat seinen Grund darin, dass die Kraftgleichung:

$$p_1 - p_2 = (u_2 - u_1) \rho_1 v_1 = 0$$

nicht mehr gilt. Da nun diese eine Bedingung für das Auftreten eines einzigen Verdichtungsstosses nie erfüllt wird, so kann hier kein einziger fortschreitender Verdichtungsstoss auftreten. Dass in der That die betreffende Discontinuität sich nicht in zwei Verdichtungsstöße, sondern in eine continuirliche Bewegung auflöst, werden wir später (p. 34) sehen.

#### Auflösung einer Discontinuität in zwei Verdichtungsstöße.

Im allgemeinen wird beim Zusammenstoss zweier Gase sich nicht ein einziger Verdichtungsstoss bilden, sondern es werden zwei auseinanderlaufende auftreten. Der einzige fortschreitende Verdichtungsstoss, welcher offenbar als specieller Fall des allgemeinen betrachtet werden kann, wurde ja dadurch ausgezeichnet, dass nach dem Zusammenstoss der Gase ihm die Bedingung auferlegt wurde: der Druck soll an nur einer Stelle unstetig sein. Dementsprechend suchten wir dann die Relationen, welche unter den auftretenden Grössen bestehen mussten. Für den allgemeinen Fall haben wir aber diese Bedingung, eines nur an einer einzigen Stelle unstetigen Druckes fallen zu lassen, und denselben an zwei den zwei Verdichtungsstößen entsprechenden Stellen als unstetig anzunehmen. Hier treten  $\rho_1, T_1, u_1, \rho_2, T_2$  und  $u_2$ , welche zu Anfang des Zusammenstosses im Gase herrschten (vgl. Fig. 10), selbstverständlich als ganz beliebig gegebene Grössen auf. Infolgedessen stellt sich hier die Frage, wie die verschiedenen

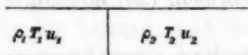


Fig. 10.

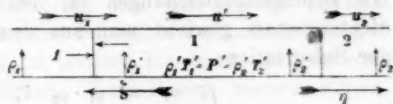


Fig. 11.

Grössen, Dichte, Temperatur und Geschwindigkeit, in dem zwischen den zwei auseinander laufenden Verdichtungsstössen liegenden Gebiet I (vgl. Fig. 11), sich verhalten. — Alle Grössen, die sich auf dieses Gebiet beziehen, mögen dadurch ausgezeichnet werden, dass ihnen ein Accent hinzugefügt wird. — Zu diesem Zwecke haben wir blos die für den einen mit der Geschwindigkeit  $\zeta$  rückwärtslaufenden Verdichtungsstoss uns schon bekannten Bedingungsgleichungen (vgl. (28)) zwischen den Grössen des Gebietes I und den des Gebietes 1, und sodann die für den anderen mit der Geschwindigkeit  $\eta$  vorwärtslaufenden Verdichtungsstoss geltenden Relationen (vgl. (26)) zwischen den Grössen desselben Gebietes I und den des Gebietes 2 aufzustellen. Hierbei haben wir uns auf den Fall beschränkt, dass die beiden Gase von links nach rechts sich fortbewegen — der Fall, dass die Gase von rechts nach links, wie ebenfalls der Fall, dass die Gase nach entgegengesetzten Richtungen sich fortbewegen, lässt sich durch eine einfache Coordinatentransformation auf den betreffenden Fall zurückführen; — und für diesen Fall ist der  $\eta$  Verdichtungsstoss als ein vorwärtslaufender, der  $\zeta$  als ein rückwärtslaufender Verdichtungsstoss zu bezeichnen. Wir gehen zunächst zur Aufstellung der Bedingungsformeln für diesen betreffenden Fall über. Es ergeben sich aus Formeln (26) für den  $\eta$  Verdichtungsstoss die folgenden Bedingungsgleichungen:

$$\varrho_2' = \frac{\mu \varrho_2 P' + \varrho_2^2 T_2}{\mu \varrho_2 T_2 + P'} \quad T_2' = \frac{P'(\mu \varrho_2 T_2 + P')}{\mu \varrho_2 P' + \varrho_2^2 T_2}$$

$$\eta = u' + \sqrt{\frac{R(\mu \varrho_2 T_2 + P')^2}{(\mu - 1)(\mu \varrho_2 P' + \varrho_2^2 T_2)}} = u_2 + \sqrt{\frac{R(\mu P' + \varrho_2 T_2)}{(\mu - 1) \varrho_2}}$$

Diese Relationen werden aus den eben erwähnten Bedingungsgleichungen dadurch erhalten, dass man die dort auftretenden Grössen der Substitution unterwirft:

$$\begin{pmatrix} \eta & u_1 & u_2 & \varrho_1 & \varrho_2 & T_1 & T_2 & P_1 \\ \eta & u' & u_2 & \varrho_2' & \varrho_1 & T_2' & T_1 & P' \end{pmatrix}.$$

Die Bedingungsgleichungen für den rückwärtslaufenden Verdichtungsstoss gewinnt man aus den Formeln (28) mit Hülfe der Substitution:

$$\begin{pmatrix} \zeta & u_1 & u_2 & \varrho_1 & \varrho_2 & T_1 & T_2 & P_2 \\ \zeta & u_1 & u' & \varrho_1 & \varrho_1' & T_1 & T_1' & P' \end{pmatrix}$$



Dieselben lauten:

$$\varrho_1' = \frac{\mu \varrho_1 P' + \varrho_1^3 T_1}{\mu \varrho_1 T_1 + P_1'} \quad T_1' = \frac{P' (\mu \varrho_1 T_1 + P')}{\mu \varrho_1 P' + \varrho_1^3 T_1}$$

$$-\zeta = -u' + \sqrt{\frac{R(\mu \varrho_1 T_1 + P')^2}{(\mu-1)(\mu \varrho_1 P' + \varrho_1^3 T_1)}} = -u_1 + \sqrt{\frac{R(\mu P' + \varrho_1 T_1)}{(\mu-1) \varrho_1}}$$

Bei der Auflösung der betreffenden Discontinuität in zwei Verdichtungsstösse gibt es also, wie wir sehen, acht Relationen unter den Grössen der Gebiete I und 1 und 2, die erfüllt werden müssen. Infolgedessen lassen sich je acht der 12 auftretenden Grössen als Functionen der übrigen sechs ganz beliebig zuwählenden Grössen bestimmen. Selbstverständlich sind  $\varrho_1$ ,  $\varrho_2$ ,  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $T_1$  und  $T_2$  die beliebig gegebenen Grössen. Als Functionen derselben lassen sich die übrigen folgendermassen bestimmen:

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varrho_1' = \frac{\mu \varrho_1 P' + \varrho_1^3 T_1}{\mu \varrho_1 T_1 + P'} \quad T_1' = \frac{P' (\mu \varrho_1 T_1 + P')}{\mu \varrho_1 P' + \varrho_1^3 T_1} \\ \varrho_2' = \frac{\mu \varrho_2 P' + \varrho_2^3 T_2}{\mu \varrho_2 T_2 + P'} \quad T_2' = \frac{P' (\mu \varrho_2 T_2 + P')}{\mu \varrho_2 P' + \varrho_2^3 T_2} \\ u' = u_1 - \sqrt{\frac{R(\mu-1)}{\mu \varrho_1 P' + \varrho_1^3 T_1}} \cdot (P' - \varrho_1 T_1) = u_2 + \sqrt{\frac{R(\mu-1)}{\mu \varrho_2 P' + \varrho_2^3 T_2}} (P' - \varrho_2 T_2) \\ \eta = u_2 + \sqrt{\frac{R(\mu P' + \varrho_2 T_2)}{(\mu-1) \varrho_2}} \quad \zeta = u_1 - \sqrt{\frac{R(\mu P' + \varrho_1 T_1)}{(\mu-1) \varrho_1}} \end{array} \right.$$

Hier ist jede Unbekannte als Function der sechs gegebenen Grössen und der zu bestimmenden Unbekannten  $P'$  durch einen sehr einfachen Ausdruck gegeben. Zur Bestimmung von  $P'$  selbst dient die zweifache Relation für  $u'$ , woraus die folgende Bestimmungsgleichung folgt:

$$(30) \quad u_1 - u_2 = \sqrt{R(\mu-1)} \left\{ \frac{P' - \varrho_2 T_2}{\sqrt{\mu \varrho_2 P' + \varrho_2^3 T_2}} + \frac{P' - \varrho_1 T_1}{\sqrt{\mu \varrho_1 P' + \varrho_1^3 T_1}} \right\}$$

Für den betreffenden Fall sind die hier vorkommenden Quadratwurzeln positiv zu nehmen. Demnach ist  $u_1 - u_2 / \sqrt{R(\mu-1)}$  positiv. Mit diesen Festsetzungen ist es nun leicht, zu beweisen, dass diese Relation (30) bloss eine einzige positive Wurzel für  $P'$  liefert; dieselbe ist selbstverständlich die gesuchte Lösung, und zwar ist letztere hierdurch als eine eindeutige Lösung zu bezeichnen. Zum Beweis hiervon führen wir zuerst folgende Bezeichnungen in (30) ein:

$$P' = x; \quad \varrho_2 T_2 = a_2; \quad \frac{\varrho_2 T_2}{\mu} = b; \quad \varrho_1 T_1 = a_1; \quad \frac{\varrho_1 T_1}{\mu} = b_1,$$

wodurch diese Relation sich folgendermassen schreiben lässt:

$$(31) \quad \frac{u_1 - u_2}{\sqrt{R(\mu - 1)}} = \frac{x - a_2}{\sqrt{\mu \varrho_2} \sqrt{x + b_2}} + \frac{x - a_1}{\sqrt{\mu \varrho_1} \sqrt{x + b_1}}$$

Die Ausdrücke rechter Hand  $x - a_2/\sqrt{x + a_2}$  und  $x - a_1/\sqrt{x + b_1}$  fassen wir zunächst etwas genauer ins Auge. Zu diesem Zwecke differentiren wir dieselben nach  $x$  und erhalten:

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{x - a_i}{\sqrt{x + b_i}} \right) = \frac{1}{\sqrt{x + b_i}} - \frac{x - a_i}{2\sqrt{(x + b_i)^3}} = \frac{x + a_i + 2b_i}{2\sqrt{(x + b_i)^3}} [i = 1, 2]$$

$x + a_i + 2b_i/2\sqrt{x + b_i}^3$  ist nun eine positive Grösse für jedes positive  $x$ . Hieraus folgt, dass der Ausdruck  $x - a_i/\sqrt{x + b_i}$  mit zunehmendem  $x$  wächst. Für  $P' = 0$  ist aber  $x - a_i/\sqrt{x + b_i}$  negativ, für  $P' = \infty$  positiv; da nun zwischen diesen Werthen der Ausdruck  $x - a_i/\sqrt{x + b_i}$  fortwährend wächst, so liegt in diesem Intervall bloss ein dieser Relation (30) genügender Werth für  $P'$ . Selbstverständlich bleibt dieser Beweis allein unter den obigen Festsetzungen über die Wahl der in (30) resp. (31) auftretenden Quadratwurzelzeichen gültig.

Was die wirkliche Auflösung der Relation (30) betrifft, so führt dieselbe auf eine höchst complicirte Gleichung 6. Grades in  $P'$ , die in allgemeinem Falle algebraisch nicht aufzulösen ist; sogar unter Zugrundelegung der allereinfachsten Werthe für die beliebig zu wählenden Grössen bietet die Auflösung derselben grosse numerische Schwierigkeiten dar. Wir wollen daher die wirkliche Auflösung dieser Gleichung bloss für einen einzigen bestimmten Fall suchen.

*Beispiel für die Auflösung einer Discontinuität in zwei Verdichtungsstössen.* „Das rechte Gas, etwa Luft, habe die Dichte Eins, die Temperatur  $0^\circ \text{C.}$ , daher den Druck von einer Atmosphäre, und es befinde sich in Ruhe; das linke Gas, ebenfalls Luft, habe die Dichte  $13/7$ , die Temperatur  $21^\circ \text{C.}$ , daher den Druck von zwei Atmosphären, und es stosse mit der Geschwindigkeit

$$5u_0 \sqrt{\frac{3}{2 \cdot 7 \cdot 13}} = 0,642 u_0$$

gegen die rechts liegende ruhende Luft. Gesucht werden die

Zustände in dem nach dem ersten Augenblick zwischen den zwei auseinanderlaufenden Verdichtungsstößen liegenden Luftstrom.“ Die gesuchten Grössen werden ohne weiteres aus dem Formelsystem (29) zu erhalten sein, nachdem der Werth von  $P'$  aus (30) gewonnen worden. Dazu gehen wir zunächst über.

Bevor wir aber die numerischen Werthe für  $\varrho_1 \varrho_2 T_1 T_2 u_1 u_2$  und  $\mu$  in (30) einführen, wollen wir dieselbe folgendermaassen umformen:

$$\left[ \frac{(u_1 - u_2)^2}{R(\mu - 1)} - \frac{(P' - \varrho_2 T_2)^2}{\mu \varrho P' + \varrho_2^2 T_2} - \frac{(P' - \varrho_1 T_1)^2}{\mu \varrho_1 P' + \varrho_1^2 T_1} \right]^2 \\ = \frac{4(P' - \varrho_2 T_2)^2 (P' - \varrho_1 T_1)^2}{(\mu \varrho_2 P' + \varrho_2^2 T_2)(\mu \varrho_1 P' + \varrho_1^2 T_1)}.$$

Oder:

$$(32) \left\{ \left[ \frac{(u_1 - u_2)^2}{R(\mu - 1)} \varrho_1 \varrho_2 (\mu P' + P_2)(\mu P' + P_1) - \varrho_1 (P' - P_2)^2 (\mu P' + P_1) \right. \right. \\ \left. \left. - \varrho_2 (P' - P_1)^2 (\mu P' + P_2) \right]^2 = 4 \varrho_1 \varrho_2 (P' - P_2)^2 (P' - P_1)^2 (\mu P' + P_2)(\mu P' + P_1), \right.$$

wobei für  $\varrho_1 T_1$  und  $\varrho_2 T_2$ ,  $P_1$  und  $P_2$  resp. gesetzt worden.

Indem wir zunächst die numerischen Werthe für  $\varrho_1 \varrho_2$  etc., nämlich

$$\varrho_1 = \frac{13}{7}, \quad \varrho_2 = 1, \quad T_1 = \frac{273^\circ + 21^\circ}{273^\circ}, \quad T_2 = \frac{273_0 + 0^\circ}{273^\circ},$$

daher

$$P_1 = 2 P_0, \quad P_2 = P_0,$$

wo  $P_0$  einem Druck von einer Atmosphäre entspricht,

$$u_1 = 5 u_0 \sqrt{\frac{3}{2 \cdot 7 \cdot 13}}, \quad u_2 = 0 \quad \text{und} \quad \mu = 6$$

jetzt in (32) einführen, und für  $P'/P_0$  die neue Variable  $x$  setzen, erhalten wir hieraus nach einigen Umformungen die folgende Gleichung:

$$[3(6x+1)(3x+1) - 26(x-1)^2(3x+1) - 7(x-2)^2(6x+1)]^2 \\ = 7 \cdot 8 \cdot 13(x-1)^2(x-2)^2(6x+1)(3x+1).$$

Diese Gleichung lässt sich auf folgende Gleichung sechsten Grades zurückführen:

$$(33) \quad \begin{cases} 1296 x^6 - 10728 x^5 + 20617 x^4 - 7250 x^3 + 875 x^2 \\ - 3294 x - 311 = 0. \end{cases}$$

Man sieht nun, dass  $x = 2$  annäherungsweise eine Wurzel

dieser Gleichung (33), wie ebenfalls eine Wurzel der ursprünglichen Relation (30) ist (nachdem man die numerischen Werthe in dieselbe eingetragen hat), und daher nach der obigen Auseinandersetzung, dass nämlich die Relation (30) bloß eine einzige positive Wurzel besitzt, die gesuchte Lösung des Problems ist. Demnach könnte man ohne Weiteres dazu übergehen, allein diese Wurzel ( $x = 2$  annäherungsweise) aus der Relation (30) resp. der Gleichung (33) zu berechnen, und zwar etwa nach der Newton'schen Näherungsmethode. Wir ziehen es jedoch vor, die Gleichung (33) ausführlich zu untersuchen, d. h. zuerst ihre Wurzeln aufzusuchen, alsdann dieselben einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen, da wir hierdurch auf die Lösungen anderer interessanter Probleme geführt werden.

Zur Absonderung der Wurzeln der Gleichung (33) gehen wir jetzt über. Zu diesem Zwecke wenden wir zuerst den Satz von Stürm an. Dementsprechend haben wir die Stürm'schen Functionen  $V, V_1, V_2, V_3, V_4, V_5$  und  $V_6$ <sup>1)</sup> zu bilden. Dieselben lauten:

$$\begin{aligned}
 & V = 1296x^6 - 10728x^5 + 20617x^4 - 7250x^3 \\
 & \quad + 875x^2 - 3294x - 311 \\
 & V_1 = 3888x^5 - 26820x^4 + 41234x^3 - 10845x^2 \\
 & \quad + 875x - 1647 \\
 (34)^2) \quad & V_2 = 5460x^4 - 15348x^3 + 4405x^2 + 2342x + 1068 \\
 & V_3 = 6573x^3 - 310x^2 - 6931x - 1464 \\
 & V_4 = -9450x^2 + 12352x + 2292 \\
 & V_5 = -5488x - 544 \\
 & V_6 = -976
 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen von  $x = -\infty, 0$  und  $+\infty$  in diese Functionen, ersieht man zunächst, dass zwischen  $x = -\infty$  und  $x = 0$  eine reelle Wurzel der ursprünglichen Gleichung liegt, zwischen  $x = 0$  und  $x = +\infty$  aber drei reelle Wurzeln. Daher besitzt unsere Gleichung (33) eine negative, drei positive und zwei imaginäre Wurzeln. Dass die Gleichung (33) drei positive Wurzeln besitzt, steht bloß scheinbar in Widerspruch mit

1) Vgl. etwa Serret's Handbuch der höheren Algebra. 1. p. 228.

2) Diese Functionen sind mit Hilfe der logarithmischen Tafel gebildet.

dem Ergebnisse, dass der Relation (30) bloß eine einzige positive Wurzel genügt; in der That rühren die zwei in (33) neu auftretenden positiven Wurzeln davon her, dass die Eindeutigkeit der Quadratwurzelzeichen in (30) durch das Quadriren derselben verloren gegangen ist. Selbstverständlich können für das betreffende Problem allein die drei positiven Wurzeln eine Bedeutung haben. Durch Einsetzen verschiedener positiver Werthe für  $x$  in diese Functionen (34) ersieht man ebenso, dass von diesen drei positiven Wurzeln eine zwischen 0 und 1, eine zwischen 2 und 3, und eine zwischen 5 und 6 liegt. Die Wurzel, die zwischen 0 und 1 liegt, kann der Natur der Sache nach für die betreffende sich auflösende Discontinuität nicht die gesuchte sein. In der That ist sie die gesuchte Wurzel für den Fall, wo die Geschwindigkeit  $u_1$  anstatt in die betreffende Richtung in die entgegengesetzte fällt, einer Verdünnungswelle entsprechend; denn die Gleichung für die letztere lautet ganz wie die obige Gleichung (33), welche zur Lösung des betreffenden Falles dient. Dass die zwischen 5 und 6 liegende positive Wurzel ebenfalls nicht die gesuchte sei, versteht sich fast von selbst. Ein exacter Beweis dafür ist aber folgender. Man setze diese Wurzel, die genauer gerechnet, den Werth 5,63—5,64 aufweist, in die zwei Werthe für  $u'$  ein; aus dem einen Werth:

$$u' = u_2 + \sqrt{\frac{R(\mu - 1)}{\mu \varrho_2 P' + \varrho_2^2 T_2}} (P' - \varrho_2 T_2)$$

folgt

$$u' = (0,642 + 0,843) u_0 = 1,485 u_0.$$

Dieser Werth für  $u'$  ist aber ein in sich widerspruchsvoller, da nach dem Zusammenstoß der Luftströme eine zwischen den beiden Geschwindigkeiten  $u' = 0,642 u_0$  und  $u_2 = 0$  liegende Geschwindigkeit für die zwischen den beiden auseinanderlaufenden Verdichtungsstößen befindliche strömende Luft sich ergeben muss. Aus dem anderen Werthe für  $u'$ :

$$u' = u_1 - \sqrt{\frac{R(\mu - 1)}{\mu \varrho_1 P' + \varrho_1^2 T_1}} (P' - \varrho_1 T_1)$$

erhält man:

$$u' = (0,642 - 0,843) u_0 = -0,201 u_0.$$

einen Werth für  $u'$ , der nicht in Uebereinstimmung mit dem ersten Werthe  $u' = 1,485 u_0$  steht. Wäre aber das Vorzeichen des Quadratwurzelausdrucks in dem zweiten Werth für  $u'$  positiv anstatt negativ, so stimmten die beiden Werthe von  $u'$  überein. Die Nichtübereinstimmung der abgeleiteten Gleichung (33) mit der ursprünglichen Relation (30) liegt, wie schon bemerkt, darin, dass in ersterer das Vorzeichen des Quadratwurzelausdrucks in der letzteren nicht mehr zur Geltung kommt.

Als Lösung unseres Problems bleibt blos die dritte positive zwischen 2—3 liegende Wurzel übrig. Genauer auswerthet erhält man für sie den Werth  $x = 2,158$ , d. h.  $P' = 2,158 P_0$ . Aus den beiden Werthen für  $u'$  folgt hier derselbe Werth:

$$u' = 1,158 \sqrt{\frac{5 k R P_0}{13,948 k}} = 1,158 u_0 \sqrt{\frac{5}{13,949 \cdot 1,4}} = 0,586 u_0$$

$$u' = 0,642 u_0 - 0,158 \sqrt{\frac{5 k R P_0}{13/7 \cdot 14,948 k}} = 0,642 u_0 \\ - 0,158 u_0 \sqrt{\frac{5}{2,6 \cdot 149,48}} = 0,586 u_0.$$

Ohne weiteres ergeben sich ferner aus den Bedingungsformeln (29) folgende Werthe für die übrigen gesuchten Grössen des zwischen den beiden Verdichtungsstössen liegenden Gebietes:

$$35) \left\{ \begin{array}{l} \rho_1' = 1,9605, \quad \rho_2' = 1,7097, \quad T_1' = \frac{273^\circ + 34,5^\circ}{273^\circ}, \\ \text{einer Temperatur von } 34,5^\circ \text{ C entsprechend;} \\ T_2' = \frac{273^\circ + 71,7^\circ}{273^\circ}, \\ \text{einer Temperatur von } 71,7^\circ \text{ C entsprechend.} \\ u' = 0,586 u_0, \quad P' = 2,158 P_0 \\ \eta = 1,412 u_0, \quad \zeta = -0,431 u_0. \end{array} \right.$$

*Der Grenzfall*  $\rho_1 T_1 = \rho_2 T_2, \quad u_1 \geq u_2$ .

Dass dieser Fall mit den Formeln für eine einzige Schallwelle nicht in Uebereinstimmung gebracht werden kann, haben

wir schon auf p. 482 gesehen. Hier aber lässt sich derselbe ohne welche Schwierigkeit mit den Formeln für zwei auseinanderlaufende Verdichtungsstöße nicht nur in Einklang bringen, sondern sogar mittels derselben untersuchen. Es ergeben sich nämlich, aus analogen noch einfacheren Formeln<sup>1)</sup> als den allgemeineren (29) ohne weiteres die gesuchten Werthe für  $\varrho_1' T_1'$  etc., sobald man die zugehörige Bestimmungsgleichung für  $P'$  gelöst hat und diesen Werth für  $P'$  in die eben genannten einträgt. Die Bestimmungsgleichung selbst nimmt ebenfalls eine viel einfachere Gestalt an, als in dem allgemeineren Falle; für unseren speciellen Fall lautet dieselbe:

$$u_1 - u_2 = \sqrt{R(\mu-1)} \left\{ \frac{P' - m P_0}{\sqrt{\mu \varrho_2 P' + \varrho_2 m P_0}} + \frac{P' - m P_0}{\sqrt{\mu \varrho_1 P' + \varrho_1 m P_0}} \right\}$$

wo  $P_1 = P_2 = m P_0$  gesetzt worden. Diese Gleichung lässt sich nun durch mehrere Umformungen auf folgende Gleichung vierten Grades in  $P'/P_0 = x$  reduciren:

$$\begin{aligned} & (\varrho_1 + \varrho_2)^2 (x - m)^4 - \frac{2 k m}{\mu - 1} \sqrt{\varrho_1 \varrho_2} (\varrho_1 + \varrho_2 \\ & - 2 \sqrt{\varrho_1 \varrho_2}) (\mu x + m) (x - m)^2 + \frac{k^2 m^2}{(\mu - 1)^2} \varrho_1 \varrho_2 (\varrho_1 \\ & + \varrho_2 - 2 \sqrt{\varrho_1 \varrho_2})^2 (\mu x + m)^2 - 4 \varrho_1 \varrho_2 = 0. \end{aligned}$$

Die weitere Verfolgung dieses Grenzfalls wird ohne die Einführung numerischer Werthe für die verschiedenen gegebenen Grössen mehrere Schwierigkeiten bieten. Mit einem numerischen Beispiel wollen wir uns aber hier nicht weiter aufhalten.

Auf p. 483 haben wir nun gesehen, dass die Discontinuität  $P_1 \cong P_2$ ,  $u_1 = u_2 = u$  unmöglich einen einzigen fortschreitenden Verdichtungsstoss liefern konnte. Ebenso kann dieselbe zwei auseinanderlaufende Verdichtungsstöße nicht ergeben, und zwar aus dem Grunde, weil für dieselben  $u = u_1 > u' > u_2 = u$  sein muss, was unmöglich ist.

Analoger Weise wie auf p. 473 könnten wir hier diese aus der Anschauung gewonnene Bedingung  $u_1 > u' > u_2$  für das Zustandekommen einer in zwei auseinanderlaufende Verdichtungsstöße sich auflösenden Discontinuität nach Riemann's Methode aus den Gleichungen, durch welche die von Riemann

1) Indem man in (29)  $P_1 = P_2 = m P_0$  setzt.



eingeführten  $r$ - und  $s$ -Curven definirt werden, verificiren. Daraus ergibt sich aber dasselbe Resultat, nämlich, dass die betreffende Discontinuität sich sofort in eine continuirliche Bewegung auflöst.<sup>1)</sup>

Es ist mir noch eine angenehme Pflicht, Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Boltzmann, in dessen mathematisch-physikalischem Oberseminare ich die Anregung zu dieser Arbeit empfangen habe, hierfür sowie für das freundliche Interesse, das er an dem Fortgange derselben nahm, auch an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

1) Erst nach der Vollendung dieser Arbeit ist dem Verfasser eine Abhandlung zur Hand gekommen, welche den Titel trägt: „On Plane and Spherical Sound-Waves of Finite Amplitude“ by Charles V. Burton D.Sc Dieselbe ist in der Octobernummer der Physical Society of London erschienen. Hier sei bloß bemerkt, dass nur der erste Theil dieser Abhandlung eine Beziehung zur vorliegenden Arbeit hat.

**5. Ueber die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck;  
von Svante Arrhenius.**

In einer Abhandlung über die Diffusion von gelösten Stoffen habe ich die Frage nach der Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck von wässrigen Lösungen untersucht. Ich bin dabei zu dem Schlusse gekommen, dass diese Proportionalität innerhalb sehr weiter Grenzen nahezu erfüllt ist. Die Abweichung von Proportionalität beträgt nämlich nach dieser Berechnung bei  $-1^{\circ}$  weniger als 0,1 Proc., bei  $-3^{\circ}$  etwa 0,2 Proc., bei  $-7^{\circ}$  0,5 Proc. und bei  $-15^{\circ}$  1 Proc.<sup>1)</sup>

Zu einem ganz anderen Resultat ist jüngst Prof. Dieterici<sup>2)</sup> gekommen. Er hat aus den Beobachtungsdaten von W. Fischer<sup>3)</sup> über die Dampfspannung des Wasserdampfes über Eis und über Wasser, die genannte Abweichung berechnet. Er findet, dass dieselbe bei  $0,05^{\circ}$  schon 0,1 Proc., bei  $0,4^{\circ}$  0,8 Proc., bei  $1,7^{\circ}$  3,9 Proc. und bei  $3,3^{\circ}$  7,8 Proc. beträgt. Die von Hr. Dieterici berechneten Abweichungen sind etwa dreissigmal grösser als die von mir aus der Clapeyron'schen Formel abgeleiteten.

Den Grund von der grossen Verschiedenheit sucht Hr. Dieterici in der Ungenauigkeit der von mir benutzten empirischen Daten von Regnault, Dieterici und Pettersson. Wie weit diese Erklärungsweise zutreffend ist, werde ich unten erläutern. Es giebt aber auch eine andere Möglichkeit und dies ist die Ungenauigkeit der von W. Fischer bestimmten Ziffern. Wie gross diese ist, ersieht man aus folgender Zusammenstellung der Werthe für die Differenz in dem Dampfdruck über Eis und Wasser. In der ersten Columnne stehen die Temperaturen, in der zweiten die von Fischer direct beobachteten Werthe

1) Bihang der Stockh. Ak. 18. Afd. 1. Nr. 8. p. 50. 1892; Zeitschr. f. phys. Chem. 10. p. 90—92. 1892.

2) Dieterici, Wied. Ann. 50. p. 76. 1893.

3) W. Fischer, Wied. Ann. 28. p. 417. 1886.

der Dampfdruckdifferenz, in der dritten die nach Fischer's empirischen Formeln berechneten entsprechenden Werthe, in der vierten die nach neueren Bestimmungen (vgl. weiter unten) wahrscheinlichsten Werthe derselben Differenz (aus der Tab. auf p. 495), in der fünften die Differenz in Procenten vom letztgenannten Werth zwischen den Daten in Columne zwei und drei und in der letzten die entsprechende Differenz zwischen den Ziffern in Columne zwei und vier.

- 10,15	0,23	0,22	0,201	+	5,0	+	14,4
9,15	0,30	0,21	0,196	+	45,6	+	53,1
8,15	0,23	0,21	0,189	+	10,6	+	21,7
7,15	0,20	0,20	0,179	+	0,0	+	11,7
6,15	0,18	0,18	0,167	+	0,0	+	12,3
5,15	0,14	0,16	0,151	-	13,3	-	7,3
4,15	0,09	0,14	0,132	-	37,8	-	31,8
3,15	0,08	0,11	0,108	-	27,8	-	26,0
2,15	0,04	0,07	0,081	-	37,0	-	50,6
1,15	0,04	0,03	0,047	+	21,3	-	14,9
0,15	0,00	0,01	0,006	+	166,7	-	130,0
		Mittel	0,1325		18,5		23,5

Im Mittel beträgt also der Fehler der Fischer'schen Bestimmungen nicht weniger als 18,5 resp. 23,5. Proc. Dass die mit solchen Daten ausgeführten Berechnungen Fehler enthalten, welche bis zu 8. Proc. erreichen, dürfte nicht auffallen.

Da die Frage von grösster Wichtigkeit für die Theorie der Lösungen ist, und die von Hrn. Dieterici benutzte Methode, die Frage zu lösen, theoretisch einwurfsfrei ist, so habe ich dieselbe Methode benutzt, aber dabei ein ausserordentlich viel besseres Untersuchungsmaterial verwendet, als das von W. Fischer gegebene. Hr. Dieterici kannte leider dieses von Hrn. Juhlin<sup>1)</sup> zusammengebrachte Material nicht, sonst würden ohne Zweifel seine Schlüsse ganz anders ausgefallen sein.

Die von Hrn. Juhlin beobachteten Werthe der Dampfdruckdifferenz des Wasserdampfes über Wasser und Eis hat er in der Tab. XI (l. c. p. 61) zusammengestellt. Dieses Material habe ich folgendermassen bearbeitet. Erst wurden die Beobachtungen bei naheliegenden Temperaturen in Gruppen geordnet und das Mittel der beobachteten Dampfdruckdifferenzen

1) Juhlin, Bihang d. Stockh. Ak. 17. Afd. 1. Nr. 1. 1891.

( $P-p$ ) für jede Gruppe genommen. Ich erhielt in dieser Weise:

Temp.	- 12,438	- 11,522	- 10,557	- 9,431	- 8,473	- 7,479
$P-p$	0,2134	0,2084	0,2067	0,1939	0,1895	0,1785
Zahl	5	8	9	12	12	14
Temp.	- 6,343	- 5,323	- 4,498	- 3,466	- 2,55	- 1,964
$P-p$	0,1694	0,1569	0,1417	0,1146	0,0905	0,0784
Zahl	14	11	9	10	4	5
Temp.	- 1,41	- 0,742	- 0,194	Grad Celsius		
$P-p$	0,0576	0,0369	0,0120	mm Hg		
Zahl	7	8	12			

Neben „Zahl“ steht die Anzahl der Beobachtungen, aus welchen das Mittel genommen ist. Mit Hülfe dieser Werthe habe ich durch einfache Interpolation folgende Tabelle für ganze (oder einfache Bruchtheile der) Grade aufgestellt. (Ueber die Bedeutung der anderen in der Tabelle vorkommenden Ziffern vergleiche weiter unten.)

Temp.	Zahl	$P-p$	$(P-p)_{\text{ber. 1}}$	$(P-p)_{\text{ber. 2}}$	$P$
- 12	7	0,211	0,204	0,202	1,884
11	9	0,207	0,202	0,201	2,035
10	10	0,200	0,200	0,199	2,197
9	12	0,192	0,195	0,195	2,371
8	13	0,184	0,188	0,188	2,558
7	14	0,175	0,178	0,179	2,758
6	12	0,165	0,166	0,166	2,973
5	10	0,151	0,149	0,150	3,203
4	10	0,129	0,130	0,131	3,450
3	7	0,102	0,105	0,106	3,713
2,5	5	0,090	0,091	0,092	3,852
2	6	0,079	0,076	0,077	3,995
1,5	6	0,061	0,059	0,060	4,143
1	6	0,045	0,041	0,041	4,296
0,5	6	0,026	0,021	0,021	4,454
0,2	7	0,012	0,008	0,008	4,552

$P$  ist der aus Juhlin's Beobachtungen nach einer von ihm gegebenen Interpolationsformel berechnete Werth des Dampfdruckes über Wasser.<sup>1)</sup> Nach der von mir vertretenen Ansicht sollte

$$\log P - \log p = At + Bt^2$$

sein, worin  $P$  und  $p$  die Dampfdrucke über Wasser und Eis bei der Temperatur  $-t^0$  darstellen.  $A$  und  $B$  sollen Coeffi-

1) Juhlin, l. c. p. 67.

cienten sein, wovon der letzte verschwindend klein ausfallen muss, denn sonst könnte keine Proportionalität zwischen  $\log P/p$  oder dem damit proportionalen osmotischen Druck der bei  $-t$  gefrierenden Lösung, und der Gefrierpunkterniedrigung ( $t$ ) herrschen. Ich habe in Folge dessen mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate aus den oben gegebenen Daten die Coefficienten  $A$  und  $B$  berechnet. Dabei habe ich den Beobachtungen ein Gewicht gegeben, welches der unter „Zahl“ stehenden Ziffer proportional ist. Ich habe in dieser Weise folgende Werthe gefunden:

$$A = 0,004232; \quad B = -0,000010.$$

Ich habe dabei mit gewöhnlichen Logarithmen gerechnet. Wie man leicht ersieht, ist  $B$  so gering, dass er ganz als aus den Versuchsfehlern herrührend angesehen werden kann. Wenn man  $B$  gleich Null setzt, so erhält man:

$$A = 0,004147; \quad B = 0.$$

Mit Hülfe der letzten Zahlenwerthe sind die unter  $(P - p)$  ber. 1, mit Hülfe der zuerst gefundenen ( $B = -0,00001$ ), die unter  $(P - p)$  ber. 2 stehenden Ziffern berechnet. Wie man sich durch eine Vergleichung der beiden berechneten mit den direct beobachteten Daten überzeugt, stimmt die Formel mit  $B = 0$  ebensogut mit den Beobachtungen wie diejenige, worin  $B$  nicht gleich Null gesetzt ist. Die mittlere Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung beträgt nur 0,003 mm. Hg, die grösste nur 0,007 mm Hg, welcher Werth ohne Zweifel dem Beobachtungsfehler ungefähr gleich kommt. Dieser ist folglich bei Juhlin's Daten etwa zehnmal geringer als bei W. Fischer's Beobachtungen. Es dürfte also erlaubt sein, die letzten bei der Berechnung von dem wahren Werth von  $(P - p)$  zu vernachlässigen, ohne dass das wahrscheinlich richtigste Resultat dadurch merklich verändert wird.<sup>1)</sup>

Es ist damit bewiesen, dass die Beobachtungen über den Dampfdruck über Eis und Wasser zu der Folgerung führen, dass der osmotische Druck einer Lösung auf dem der Untersuchung zugänglichen Gebiete ihrer Gefriertemperatur pro-

1) Die Fischer'schen Zahlen sollten bei einer genauen Berechnung nur mit dem Gewicht 0,01 eingehen, wenn man den Juhlin'schen das Gewicht 1 ertheilt.

portional ist. Diesen Satz hatte übrigens R. v. Helmholtz schon in einer im Jahre 1887 erschienenen Abhandlung sehr deutlich hervorgehoben.<sup>1)</sup> Leider haben sowohl Juhlin wie Dieterici und ich diese Abhandlung übersehen. Wie nahe der oben berechnete Coefficient  $A$  mit den Forderungen der mechanischen Wärmetheorie übereinstimmt, geht daraus hervor, dass dieselbe den Werth

$$A = 0,00418$$

verlangt, wenn man für den Wasserdampf das Avogadro'sche Gesetz annimmt ( $H_2O = 17,9$ ) und für das mechanische Wärmeäquivalent 426 Kilogrammometer = 1 Cal. setzt.

Obgleich nun das Juhlin'sche Beobachtungsmaterial etwa zehnmal genauer ist, als das Fischer'sche, welches Hr. Dieterici zur Controlle meiner Berechnungen verwenden wollte, so glaube ich doch, dass die von mir früher abgeleitete Formel grössere Genauigkeit beanspruchen darf, als die oben aus Juhlin's Ziffern berechnete. Es ist leicht, dies zu erweisen. Die ältere Formel lautete<sup>2)</sup>:

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{273}{273-t} \cdot \Pi_0 &= A \cdot 79,7 \cdot \frac{t}{273} \cdot 17,9 \left( 1 + 6,82 \cdot 10^{-4} t \right. \\ &\quad \left. - 1,14 \cdot 10^{-6} t^2 - 1,08 \cdot 10^{-8} t^3 - 5,44 \cdot 10^{-11} t^4 \dots \right). \end{aligned} \right.$$

Dieselbe war durch Reihenentwicklung abgeleitet aus:

$$(2) \quad \frac{273}{273-t} \Pi_0 = A \cdot 17,9 \left\{ 50,0 \left( 1 - \frac{273}{273-t} \right) + 129,67 \log_{\text{nat}} \frac{273}{273-t} \right\},$$

welche wiederum folgendermaassen umgeschrieben werden kann:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{273}{273-t} \Pi_0 &= A \cdot 17,9 \left\{ (79,7 - 129,7) \left( \frac{t}{273-t} \right) \right. \\ &\quad \left. - 129,7 \log_{\text{nat}} \left( 1 - \frac{t}{273} \right) \right\}. \end{aligned} \right.$$

Innerhalb des Klammers in dieser Formel kommen keine anderen Grössen vor, als die latente Schmelzwärme des Eises 79,7, das Product aus der absoluten Temperatur, 273, des Schmelzpunktes des reinen Lösungsmittels und der Differenz (0,475) der specifischen Wärmen in flüssigem und festem Zustande,

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 30. p. 417. 1887.

2) Durch Versehen ist in meiner vorigen Abhandlung das Moleculargewicht 17,9 des Wasserdampfes aus der Formel weggefallen.

(0,475.273 = 129,7). Es ist also, wenn man, wie Hr. Dietrici, die Richtigkeit dieser Formel anerkennt, der Ausdruck in dem Klammer absolut unabhängig davon, wie genau die aus Regnault's und anderer Beobachtungen berechnete Verdampfungswärme des Wassers und des Eises bestimmt ist. Die einzigen Grössen, ausser der Lage des absoluten Nullpunktes (273), durch deren ungenaue Kenntniss ein Fehler in dem Ausdrücke innerhalb des Klammers verursacht sein kann, sind, wie gesagt, die Grössen 79,7 (Schmelzwärme des Eises) und 0,475 (specifische Wärme des Wassers, vermindert um die specifische Wärme des Eises). Untersuchen wir jetzt etwas näher, wie gross die davon herrührende Unrichtigkeit höchstens sein mag.

Die Formel (3) kann leicht zu folgender Form umgestaltet werden:

$$\frac{273}{273-t} \cdot H_0 = A \cdot \frac{79,7 \cdot 17,9}{273} t$$

$$\{1 - 0,627(\vartheta + \vartheta^2 + \vartheta^3 \dots) + 1,627(\frac{1}{2}\vartheta + \frac{1}{3}\vartheta^2 + \frac{1}{4}\vartheta^3 + \dots)\},$$

worin der Kürze halber  $\vartheta = t/273$  eingeführt ist. 1,627 ist gleich 0,475.273/79,7 und 0,627 dieselbe Grösse vermindert um 1. Durch Ausführung der Rechnungen erhalten wir für den Klammer:

$$\{ \} = 1 + at - bt^2 - ct^3 - dt^4 - \dots,$$

worin

$$a = + 6,82 \cdot 10^{-4}; \quad b = + 1,14 \cdot 10^{-6}; \quad c = + 1,08 \cdot 10^{-8}; \\ d = + 0,544 \cdot 10^{-10}.$$

Der grösste mögliche Fehler im Werthe 79,7 für die Schmelzwärme dürfte 0,7 sein, da dieselbe nach älteren Bestimmungen 79,0 betrug. Führen wir diesen Werth anstatt 79,7 ein, so erhalten wir anstatt 1,627 den Werth 1,642 und folgende Werthe der Coefficienten:

$$a = + 6,56 \cdot 10^{-4}; \quad b = + 1,27 \cdot 10^{-6}; \quad c = + 1,14 \cdot 10^{-8}; \\ d = + 0,572 \cdot 10^{-10}.$$

Die grösste mögliche Unsicherheit in der Differenz der specifischen Wärmen ist 0,025, indem dieselbe nach älteren Bestimmungen 0,5 sein soll. Man erhält durch Einführung dieser Ziffer (wenn der Werth 79,7 beibehalten wird) anstatt des



Coefficienten 1,627 einen anderen von der Grösse 1,712. Wir erhalten dann:

$$a = + 5,28 \cdot 10^{-4}; \quad b = + 1,89 \cdot 10^{-6}; \quad c = + 1,40 \cdot 10^{-8}; \\ d = + 0,666 \cdot 10^{-10}.$$

Wie aus diesen Ziffern ersichtlich, kann der erste Coefficient  $a$  nicht gern um mehr als etwa  $1,5 \cdot 10^{-4}$  unrichtig sein, d. h. der Fehler, den man begeht, wenn man nach meiner alten Formel rechnet, kann für einen Gefrierpunkt von  $-10^{\circ}$  nur die Grösse von etwa 0,15 Proc. erreichen. Diese Genauigkeit kann natürlich nicht von der aus Juhlin's Versuchen berechneten Formel beansprucht werden.

Die wichtige Frage nach der Proportionalität von Gefrierpunkterniedrigung ist somit von verschiedenen Standpunkten discutirt worden, und alle Betrachtungsweisen führen zu demselben Resultat, die von Hrn. Dieterici vorgeschlagene, ebensogut wie die von R. v. Helmholtz und mir früher verwendete. Es ist mir auch ganz angenehm gewesen, auf die vortreffliche Juhlin'sche Arbeit die Aufmerksamkeit lenken zu können.

**5. Ueber ein exacteres Verfahren bei der  
Bestimmung von Gefrierpunkterniedrigungen;  
von E. H. Loomis.**

(Aus der Strassburger Dissertation.)<sup>1)</sup>

(Hierzu Taf. VI Fig. 7 u. 8.)

Während die vermuthlichen Fehler einer Gefrierpunktsbestimmung von den Beobachtern manchmal nur zu  $0^{\circ},0005$  C und selten höher als zu  $0^{\circ},005$  C angegeben werden, weichen die erhaltenen Werthe häufig um das Mehrfache des letzteren Betrages von einander ab. Als Beispiel mögen die Angaben über eine wässrige Zuckerlösung von mittlerer Concentration — etwa  $\frac{1}{10}$  normal oder 3,3 Proc. — dienen. Die ermittelten Gefrierpunkte sind zugleich mit dem vom Beobachter geschätzten Fehler in der folgenden Zusammenstellung nach der Zeit der Veröffentlichung geordnet:<sup>2)</sup>

Beobachter	Zeit der Publikation.	Gefrierpunkt	Vermuthlicher Fehler
Raoult, I . . . . .	1886	$0,24^{\circ}$	$0,01^{\circ}$
Arrhenius, I . . . . .	1888	$0,210^{\circ}$	$0,005$
Traube . . . . .	1891	$0,235^{\circ}$	$0,005$
Eykman . . . . .	1891	$0,216^{\circ}$	—
Arrhenius, II . . . . .	1891	$0,204^{\circ}$	—
Tammann . . . . .	1891	$0,206^{\circ}$	—
Pickering . . . . .	1891	$0,201^{\circ}$	$0,0005$
Raoult, II . . . . .	1892	$0,205^{\circ}$	$0,002$

Diese Resultate sind durch Interpolation meist innerhalb enger Grenzen erhalten. Für die erste Bestimmung ist von Raoult nur die Curve veröffentlicht; aus ihr ist der Zahlen-

1) Ein Bericht über die Resultate der Messungen ist in den Berl. chem. Ber. 1893 p. 797 erschienen.

2) Raoult, I, Ann. d. chim. (6) 8. p. 313. 1886; II. Compt. rend. p. 268. 1892. Arrhenius, I, Zeitschr. phys. Chem. 2. p. 491. 1888; II. Berl. chem. Ber. p. 2255. 1891. Traube, Berl. chem. Ber. p. 1853. 1891. Eykman, Berl. chem. Ber. p. 1783. 1891; Tammann, Berl. chem. Ber. p. 2257. 1891. Pickering, Berl. chem. Ber. p. 3328. 1891 und p. 1860. 1892.

werth bestimmt. Um eine klare Vorstellung von der Bedeutung solcher Differenzen zu erhalten, ist zu bedenken, dass der Gesamtbetrag der Depression in einer  $\frac{1}{100}$ -Normalzuckerlösung  $0^{\circ},02$  nicht überschreitet. Man überschätzt also häufig die experimentelle Genauigkeit, wenn man Gefrierpunktsbestimmungen als Beweise für oder gegen die Theorie sehr verdünnter Lösungen anführt.

Etwa vor zwei Jahren begann ich auf Anregung von Prof. Hallwachs über die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen zu arbeiten. Der angewendete Apparat war der wohlbekannte Beckmann'sche in seiner verbesserten Form<sup>1)</sup>, der sich so sehr durch seine Handlichkeit und Vielseitigkeit empfiehlt.

Von den zahlreichen Schwierigkeiten, auf die ich bei dieser Methode in ihrer gewöhnlichen Form stiess, war eine derart, dass sie mich stets misstrauisch gegen meine eigenen Resultate machte: Es war die Unmöglichkeit, meine Beobachtungen von einem grossen Maass von Willkür frei zu machen. Das Thermometer schien unfähig, einen festen Punkt anzuzeigen, und wenn es zeitweise stationär wurde, so veränderte das leiseste unvorsichtige Rütteln oder ein Wechsel in der Art des Umrührens oder selbst fortgesetztes gleichmässiges Umrühren den Quecksilberstand. So ist eine leichte Steigerung des Umrührens oder auch die gleichmässige Fortsetzung desselben von einem stetigen Steigen des Thermometers begleitet, das in dem Maasse schwächer wird, in dem man mit Umrühren allmählich nachlässt; schliesslich wird das Quecksilber bei fast jeder beliebigen Temperatur stationär, bei welcher man mit Umrühren in vorsichtiger Weise aufhört. Somit ist die Gefahr, dass das persönliche Verhalten des Beobachters die Resultate beeinflusst, so gross, dass ich gezwungen war, dies Verfahren aufzugeben.

Die einzige Möglichkeit, diese Gefahr zu vermeiden, ist das Vorhandensein einer grossen Menge von Eis, das sich bildet, wenn man vor dem Gefrieren eine starke Ueberkältung eintreten lässt. Aber hierbei entsteht eine andere erhebliche Schwierigkeit, nämlich: der Wechsel in der Concentration der Lösung infolge des Gefrierens eines Theiles des Lösungsmittels. Meine Versuche überzeugten mich, dass die Correctionen, die

1) Zeit Phys. Chem., II. 1888, p. 638.

dann nöthig werden, äusserst unsicher sind, besonders wenn sie, wie bei manchen Beobachtern, mehr als 4 Proc. der Gesamtd Depression ausmachen.

Indess lieferte meine Erfahrung mit dem Beckmann'schen Apparat mir den Schlüssel zu dem Verfahren, das sich schliesslich entwickelte; denn gerade während dieser Misserfolge wurde ich zum ersten Male aufmerksam auf einen unerwarteten Einfluss der Temperatur der Kältemischung auf ein Gemisch von Eis und Wasser, welches man erhält, wenn man Wasser der Wirkung der Kältemischung aussetzt. Die Temperatur dieses theilweise gefrorenen Wassers ist, besonders wenn die dem Gefrieren stets vorangehende anfängliche Ueberkältung  $1^{\circ}\text{C.}$  nicht überschreitet, innerhalb gewisser Grenzen immer niedriger, je niedriger die Temperatur des Gefriergemisches gewählt wird; indess erreichte die Depression ein Maximum, wenn das Gefriergemisch etwa  $-7^{\circ}\text{C.}$  hatte. Sinkt die Temperatur des Gefriergemisches noch weiter, so zeigt sich folgende überraschende Thatsache: Je niedriger die Temperatur des Gefriergemisches war, um so höher wurde die beobachtete Temperatur der Eis- und Wassermischung innerhalb desselben. Die höchste Temperatur wurde beobachtet, wenn das Gefriergemisch auf etwa  $-15^{\circ}\text{C.}$  gebracht wurde.

Dies alles wird leicht verständlich durch die Beobachtung, dass unterhalb eines gewissen Punktes, der indess keineswegs ein bestimmter ist, sondern von der Gestalt des Gefässes und der Art des Umrührens abhängt, an der Wand des Wassergefässes sich eine Eisscheide bildet, die als Kälteschutz gegen die niedere Temperatur des äusseren Bades wirkt. Wenn diese Schicht homogen und kompakt ist, so wird der Schutz, den sie der übrigen Eis- und Wassermischung gewährt, ein fast vollständiger und das Wasser nimmt seine wahre Gefrieretemperatur an. Eine Reduktion der Aussentemperatur unter den Punkt, bei dem eine vollständige Eisscheide sich bildet, hat keinen wahrnehmbaren Einfluss auf die innere Temperatur. Dass die letztere dann höher ist, als wenn z. B. das Gefriergemisch nur  $-8^{\circ}\text{C.}$  hat, ist verständlich, da bei so hoher Temperatur das Umrühren die Bildung einer Eisscheide verhindert und so das gefrierende Wasser der vollen Wirkung der kalten Umgebung ausgesetzt ist.

Aehnliche Gründe bedingen die Abhängigkeit der Temperatur des gefrierenden Wassers vom Betrag der ursprünglichen Ueberkältung. Ist diese gering, so wird wenig Eis gebildet und der Einfluss des Gefriergemisches macht sich erheblich geltend. Dagegen hat eine anfängliche Ueberkältung um mehr als  $1^{\circ}\text{C}$ . eine schnelle und beträchtliche Eisbildung zur Folge und das Gefriergemisch vermag das Thermometer nicht mehr in wahrnehmbarer Weise zu beeinflussen.

Eine einfache Thatsache, die jedem Beobachter auf diesem Gebiet aufgefallen sein muss, zeigt noch augenscheinlicher die grosse Empfindlichkeit einer Eis- und Wassermischung bezüglich ihrer Temperatur gegen die Temperatur ihrer Umgebung: Das gewöhnliche Verfahren beim Schmelzen des Eises in einem Beckmann'schen Apparat besteht darin, dass man ihn unter ununterbrochenem Umrühren so lange der Luft aussetzt, bis das Eis nahezu verschwunden ist. Sieht man gleichzeitig auf das Thermometer, so zeigt sich, dass während der Eisschmelzung das Quecksilber fortwährend steigt, zuerst langsam, so lange die Eismenge noch relativ gross ist, schliesslich jedoch sehr schnell, wenn das Eis nahezu am Verschwinden ist. Sobald wenig Eis vorhanden ist, wird die Wirkung eines kalten Gefriergemisches oder der warmen Luft auf eine Mischung von Eis und Wasser ähnlich sein, wie wenn überhaupt kein Eis vorhanden wäre. Noch grösser als die Empfindlichkeit einer Eis- und Wassermischung für die Temperatur der Umgebung ist die einer theilweise gefrorenen Lösung.

Der vereinten Wirkung dieser störenden Einflüsse sind nach meiner Ueberzeugung zum grossen Theil die beträchtlichen Unterschiede zuzuschreiben, die in den Resultaten der einzelnen Beobachter auftreten, Differenzen, die bis zu 40 Proc. anwachsen. Ich darf vielleicht *eine* Combination dieser Einflüsse erwähnen, welche die beobachteten Depressionen gewöhnlich zu gross erscheinen liess. Nehmen wir z. B.  $\frac{1}{100}$ -Normallösung irgend einer Substanz. Der Gefrierpunkt des reinen Wassers wird äusserst genau bestimmt durch eine starke Ueberkältung, welche die Bildung einer grossen Eismenge sichert. Da dies in keiner Weise den Werth der Beobachtung beeinträchtigt, die Bestimmung selbst aber zu einer leichten und sicheren macht, hat man wohl im allgemeinen

bei der Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels eine starke Ueberkältung eintreten lassen. Andererseits beschränkt man bei der Bestimmung des Gefrierpunktes der Lösung diese Ueberkältung, damit die Correktion, die in Folge des Wechsels der Concentration der Lösung angebracht werden muss, so klein und gleichmässig wie möglich wird. Der Erfolg dieses Verfahrens ist einleuchtend: der beobachtete Gefrierpunkt der Lösung wird zu *niedrig* sein; denn die Eismenge ist zu gering, um die Lösung vor der Wirkung des Gefriergemisches zu schützen. Die beobachtete Depression ist somit zu gross. Dieser Fehler kann leicht einige Tausendstel Grad betragen und wird in der *relativen* oder sogenannten *Molekulardepression* als eben so viele Zehntel Grad zum Ausdruck kommen.

Dass ein derartiger Fehler bei den verschiedenen Bestimmungen eine grosse Rolle gespielt hat, zeigt ein Blick auf die successiven Resultate, von den ersten bis zu den neuesten. Die beobachteten Depressionen sind fortwährend kleiner geworden, in dem Maasse, in welchem diese Fehler eliminirt wurden; wir haben das bereits an der auf p. 500 erwähnten  $\frac{1}{10}$ -Normalzuckerlösung gesehen.

Der Gefrierpunkt des Wassers ist *die Temperatur, bei der Eis und Wasser nebeneinander existiren können und keine Reaction zwischen beiden stattfindet*. Die Temperatur dieses Gleichgewichtszustandes ist nun nicht so leicht zu erzielen, wie man oft glaubt. Eine Eis- und Wassermischung ist wärmer, wenn Eis schmilzt, als wenn solches sich bildet, und die Differenz, die trotz gründlichen Rührens beträchtlich sein kann, wächst in dem Maasse, in dem die Kräfte, die das Gleichgewicht stören, grösser werden und der Betrag des Oberflächencontactes zwischen Eis und Wasser geringer ist. Wenn wenig Eis vorhanden oder das Eis zu relativ grossen Stücken zusammengehäuft ist, so kann die Temperatur der Mischung ja bis zu Zehnteln eines Grades variiren, je nachdem dieselbe der Lufttemperatur oder der eines Gefriergemisches ausgesetzt ist.

Es liegt somit die Nothwendigkeit vor, die Flüssigkeit, deren Gefrierpunkt bestimmt werden soll, vor den störenden Einflüssen der Aussentemperaturen zu schützen.

Eine Verbesserung habe ich dadurch erzielt, dass ich die

Gefrierröhre des Beckmann'schen Apparates bedeutend verlängerte, um die Lösung möglichst weit von der Luft zu entfernen; eine zweite Vervollkommnung durch Verwendung eines zweiten Gefriergemisches mit einer Temperatur, die nur um einige Zehntel unter dem Gefrierpunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit lag. In dieses zweite Gefriergemisch wurde der Apparat zur Zeit der Beobachtung gebracht.

Der Apparat (Taf. VI Fig. 7).

Er besteht aus einem Thermometer mit eingeschlossener Scala, deren einzelner Theil  $0,01^\circ$  etwa 0,4 mm lang ist. Dieselbe wurde von Hrn. Fuess, Berlin, hergestellt, und ich ergreife diese Gelegenheit, um ihm für die meisterhafte Weise zu danken, in welcher er alle meine Anforderungen erfüllte. Die Scala ist mit der grössten Präcision eingetheilt. Bei allen meinen Arbeiten habe ich nie eine Deformation des Quecksilbermeniscus beobachtet, die mir bei anderen Instrumenten oft Verlegenheit bereitete. Das Thermometer ist durch zwei mit Paraffin getränkte Korkstopfen in einer grossen Probirrhöhre ( $28 \times 3$  cm) befestigt. Ein Kork ist am Thermometer befestigt und dient der Röhre als Stopfen, während der andere ein wenig oberhalb des Niveaus der Flüssigkeit in der Röhre angebracht ist; derselbe führt den Rührer und hält das Thermometer in centraler Lage. Der Boden des Probirrohrs ist eingestülpt, was für den Erfolg der Methode unerlässlich ist. Diese Röhre wird in eine zweite, etwa 1 mm weitere, leere Probirrhöhre gesteckt. Die Röhren werden an ihren oberen Enden verbunden durch ein kurzes Stück dünnwandigen, weiten Gummischlauches, während ein kleines Gummiband, das über die innere Röhre gezogen ist, sie am Boden auseinanderhält. Die Wände der Röhren dürfen nicht über 1 mm dick sein und das Thermometer soll bis 2 cm über dem Boden reichen.

Von den vielen Formen des *Rührers*, die ich probirt habe, befriedigt nur eine vollständig. Diese ist der gewöhnliche Ringrührer mit folgender Abänderung: Um den Aussenrand des Platinringes ist ein Streifchen einer Federfahne mit Platindraht in der Weise befestigt, dass der Rand des Federbartes gerade die Wand der Röhre streift. Diese leise und gleich-



mässige Reibung an der Wand der Röhre verhindert, zusammen mit der besonderen Gestalt des Bodens der Röhre, die Anhäufung des Eises zwischen der Thermometerkugel und dem Boden der Röhre und beugt der Bildung einer Eisscheide vor. Dazu kommt, dass bei Anwendung dieses Rührers das Eis sich nie zusammenballt und an der Oberfläche schwimmt.

Der Kürze wegen wird diese doppelte Röhre mit ihrem Thermometer und Rührer als die *Gefrieröhre* bezeichnet werden.

Während einer Beobachtung steht diese Röhre bis zu ihrem Halse in einem dicken Gemisch von Salzwasser und fein zerstoßenem und gesiebttem Eis oder Schnee in solchem Verhältniss, dass es eine Temperatur von  $0,30^{\circ}$  C. unter dem Gefrierpunkte der zu beobachtenden Flüssigkeit hat. Diese Mischung ist in einem 35 cm hohen und 6 cm weiten Kupfergefäss enthalten, ebenfalls mit einem Ringrührer versehen und oben durch einen flachen Kork verschlossen, durch dessen Oeffnung die Gefrieröhre eingeführt wird. Um die Temperatur dieser Mischung möglichst constant zu erhalten, steht das Kupfergefäss in einem Zinkblechcylinder, der innen und aussen mit doppelten Lagen Filz überzogen war. Dieser Kupfercylinder wird als *Schutzbad* bezeichnet werden. Dasselbe ruht auf der Basis eines gewöhnlichen Retortenständers, dessen senkrechter Stab einen Neeff'schen Hammer (H. vgl. Figur) trägt. Die kräftigen Schläge desselben sind direct gegen das obere Ende des Thermometers geführt. — Daneben werden zwei andere Bäder angewendet. Das eine ist ein Salz- und Eisgefriergemisch von  $-10^{\circ}$  C., von solcher Tiefe, dass die Mischung bis zum Niveau der Lösung in der eingesetzten Gefrieröhre reicht. Dies soll als *Gefrierbad* bezeichnet werden. Das andere Bad ist nur eine Mischung von Wasser und grobem Eis in einem ähnlichen Glase, das so weit gefüllt ist, dass die Gefrieröhre vollständig in die Mischung eintaucht. Das ist das *Schmelzbad*. Beide Bäder sind durch starke Filzhüllen geschützt und mit dicken Holzdeckeln verschlossen. Durch Oeffnungen der letzteren geht die Gefrieröhre.

*Das Ablesen des Thermometers.* Dasselbe geschieht durch ein Mikroskop mit Mikrometerscala im Ocular. Die Linsen und die Scala sind so gewählt, dass 10 Theilstriche der Scala

genau einem Theilstriche des Thermometers entsprechen. So können Tausendstelgrade direct abgelesen und Zehntausendstel geschätzt werden. Das Mikroskop wird zuerst auf die Thermometerscala eingestellt und die Mikrometerscala mit dieser in Uebereinstimmung gebracht; dann wird durch ein leichtes Rückwärtsschieben des ganzen Mikroskopständers der Meniscus in deutliche Sehweite gebracht. Um Fehler zu vermeiden, die sich aus der nothwendigen Verschiebung des Mikroskops ergeben könnten, wurde der Ständer desselben massiv gearbeitet und die Stellschrauben, die ihn trugen, ruhten auf einer ebenen Glasscheibe, die selbst fest eincementirt war. Bei dieser Beobachtungsweise ist also für die Zeit, in der das Quecksilber auf seinen höchsten Punkt steigt, die Bildung einer vorgefassten Meinung von seiten des Beobachters über diesen höchsten Punkt ausgeschlossen, weil die Ablesung erst nach Beendigung des Rührens stattfindet (vgl. unten). Damit schwindet die Gefahr, dass der Beobachter durch unbewusstes Wechseln in der Art und Stärke des Umrührens das Resultat beeinflusst.

Am Mikroskopständer ist ein kleines Glühlicht (*L*) angebracht, und zwar am freien Ende eines drehbaren Armes, sodass es leicht in die Axenlinie des Mikroskops hinter das Thermometer gebracht werden kann.

Licht, Quecksilber und Mikroskop haben immer dieselbe relative Stellung; somit sind auch Fehler infolge einer verschiedenen Beleuchtung des Meniscus ausgeschlossen. Das electriche Licht findet nur Anwendung bei ungenügendem Tageslicht, und dann nur im Augenblick der Thermometerablesung.

*Die Thermometercorrectionen.* Das Thermometer war mit einem Certificat der Reichsanstalt zu Charlottenburg versehen, dem die Correctionen für  $0^{\circ}$  und  $-4^{\circ}$ , die Grenzen der Scala, entnommen wurden. Dann wurde durch eine sehr sorgfältige Calibrirung mit einem losgetrennten Quecksilberfaden, dessen mittlere Länge  $0,9886^{\circ}$  betrug, das Intervall zwischen  $0^{\circ}$  und  $-1^{\circ}$  um  $0,0015$  zu gross gefunden. Bei der sehr gleichmässigen Weite der Capillarröhre in dieser Gegend wurde eine gleichmässige Vertheilung besagten Fehlers innerhalb dieses Zwischenraumes angenommen und entsprechend corrigirt. Für die grösste beobachtete Depression,  $0,77^{\circ}$ , beträgt diese

Correction also  $0,0016^{\circ}$ . Bei Depressionen von weniger als  $0.1^{\circ}$  verschwindet sie fast.

Die Correctionen für Luftdruckschwankungen sind grösser. In unserem Falle entspricht nach dem Berliner Certificat ein Wechsel von 6 mm Luftdruck einem solchen von  $0,001^{\circ}$  bei der Thermometerablesung. So kann die Correction leicht  $0,002^{\circ}$  überschreiten. Um die Möglichkeit eines Fehlers infolge einer so grossen und theilweise unsicheren Correction auszuschliessen, wurden alle Beobachtungen mit den verdünnteren Lösungen unmittelbar vor oder nach der Bestimmung des Gefrierpunktes des Wassers gemacht.

#### Das Verfahren.

Die beste Vorstellung von den praktischen Einzelheiten der Methode mag eine Beschreibung der Gefrierpunktsbestimmung des Wassers geben, die täglich vorgenommen werden muss, um Fehler durch Aenderung des Thermometers zu vermeiden. Um diese Veränderungen in möglichst engen Grenzen zu halten, wird das Thermometer während der ganzen Beobachtungsperiode auf etwa  $0^{\circ}$  gehalten. Die Gefrieröhre wird bis zu einer Tiefe von 10 cm mit destillirtem Wasser (etwa 70 ccm) gefüllt, das Wasser wird dann bis zum Gefrierpunkt abgekühlt und das Thermometer eingeführt. Die Gefrieröhre kommt jetzt in das Schutzbad, dessen Temperatur vorher durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Eis oder Salz auf etwa  $-0,32^{\circ}$  gebracht wird. Hier bleibt sie ungefähr 20 Minuten, um die Abkühlung des ganzen Apparates auf etwa  $0^{\circ}$  zu sichern.<sup>1)</sup>

Inzwischen ist die Temperatur des Schutzbades gewöhnlich gestiegen bis auf die erforderlichen  $-0,30^{\circ}$ . Die Gefrieröhre wird jetzt in das Gefrierbad  $-10^{\circ}$  C übergeführt und verbleibt hier unter fortwährendem Umrühren, bis das Gefrieren beginnt. Dann kommt sie in das Schmelzbad ( $0^{\circ}$  C)

1) Diese Vorsicht ist durchaus erforderlich, da ohne sie, in Folge der warmen Wände der Gefrieröhre und des Theils des Thermometers über der Flüssigkeit, die ersten Bestimmungen zu hoch werden. Dieser Fehler kann mehr als  $0,004$  betragen und hat manche Beobachter veranlasst, die ersten Beobachtungen willkürlich zu verwerfen. Ist die Fehlerquelle erkannt, so ist es leicht, sie zu beseitigen und die ersten Beobachtungen zeigen keine Unregelmässigkeiten.

und hier wird durch die mechanische Arbeit des Umrührens allein das Eis fast zum Verschwinden gebracht.<sup>1)</sup>

Das lässt sich durch Beobachtung des Thermometers selbst erkennen: Es steigt langsam, so lange noch viel Eis da ist, schneller, wenn das Schmelzen fortschreitet, und wenn nur noch wenig Eis übrig ist, wird das Steigen sehr rapid. Einige Uebung giebt in der Beurtheilung des Punktes, bei dem das Eis hinreichend geschmolzen ist, grosse Sicherheit. Beim Wasser hat dann im Allgemeinen das Thermometer  $0,17^{\circ}$  erreicht.<sup>2)</sup>

In diesem Augenblick wird die Gefrierröhre in das Gefrierbad gebracht, wo die Temperatur rasch fällt, bis nach einer Ueberkältung zwischen  $0,10^{\circ}$  und  $0,20^{\circ}$  das Gefrieren beginnt und das Thermometer schnell steigt. Die Gefrierröhre wird nun schnell in das Schutzbad gestellt, der electrische Hammer in Bewegung gesetzt und nach 2 Minuten, während deren das Umrühren lebhaft unterhalten wird, wird das Thermometer abgelesen. In dieser Zeit erreicht das Quecksilber stets seinen höchsten Stand und bleibt stationär, so lange das Klopfen und Rühren fortgesetzt wird. Wird beides unterbrochen, so bleibt das Quecksilber etwa  $1\frac{1}{2}$  Minuten fest; daher lässt sich das Thermometer mit Genauigkeit ablesen. Wird das Quecksilber sich selbst überlassen, so fängt es ausnahmslos nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Minuten an zu *sinken*, während erneuertes Klopfen schon früher ein plötzliches Fallen veranlasst. Um eine zweite Ablesung zu erhalten, wird die Gefrierröhre wieder in das Schmelzbad übergeführt, und dann, nachdem das Eis am Verschwinden ist, in das Gefrierbad. Hat das Gefrieren begonnen, so kommt sie, wie vorher, in das Schutzbad zur zweiten Ablesung. Dies wird 6—10 mal wiederholt und das Mittel aus diesen Resultaten ist der gesuchte Beobachtungswerth. Es ist nicht zu vergessen, dass das Umrühren fortwährend unterhalten werden muss, vom Augenblick

1) Aus naheliegenden Gründen geschieht das Schmelzen im Schmelzbad und nicht an der warmen Luft, da die störenden Einflüsse der Luft und der Hände bedeutende Fehler veranlassen.

2) Diese Erwärmung einer Flüssigkeit mit ihrem „Eis“ über ihren Gefrierpunkt soll als *Ueberwärmung* bezeichnet werden, dagegen die Erkältung einer solchen Mischung unter ihren Gefrierpunkt als *Ueberkältung*.

an, in dem die Gefrieröhre in das Gefrierbad kommt, bis zur Zeit der Ablesung. Das „Streichen“ sollte geschehen vom Boden der Röhre, bis einige Millimeter unterhalb der Oberfläche der Flüssigkeit. Die Holzgabel (*G*) kann als Index dienen für die Höhe, bis zu welcher der Rührer gehoben werden muss. Ueberschreitet die Ueberkältung  $0,20^{\circ}$ , so weiss man, dass die Ueberwärmung im Schmelzbad zu weit getrieben wurde, sie muss dann z. B. auf  $0,15^{\circ}$  vermindert werden. Wird jetzt die Ueberkältung geringer als  $0,10^{\circ}$ , so weiss man ebenso sicher, dass die Ueberwärmung nicht weit genug gegangen war, und sie muss vorsichtig erhöht werden, bis die nachfolgende Ueberkältung in den vorgeschriebenen Grenzen bleibt. Die Versuche zeigen: Je grösser die Ueberwärmung, desto grösser ist die nachfolgende Ueberkältung. So kann man fast jeden beliebigen Betrag der Ueberkältung durch geeignete Variirung der Ueberwärmung herbeiführen. Beim Wasser ist aus Gründen, die mir noch unbekannt sind, der Betrag der Ueberwärmung, der nothwendig ist, um die Ueberkältung in den vorgeschriebenen Grenzen ( $0,10^{\circ}$ — $0,20^{\circ}$ ) zu halten, veränderlich. Nachdem er z. B. viele Wochen hindurch  $0,15^{\circ}$  gewesen ist, steigt er auf  $0,22^{\circ}$  oder fällt vielleicht auf  $0,08^{\circ}$  und bleibt hierauf längere oder kürzere Zeit stehen. Bei den Lösungen dagegen ist der Betrag der Ueberwärmung sehr constant, und die Ueberkältung kann bis zu Hundertsteln eines Grades controlirt werden.<sup>1)</sup>

Interessant ist auch, zu beobachten, dass die für denselben Grad der Ueberkältung erforderliche Ueberwärmung bei einer Lösung kleiner ist, als bei Wasser und in dem Masse gleichförmig abnimmt, in dem die Concentration wächst. Die Art der Abnahme ist je nach den gelösten Substanzen verschieden. So beträgt sie bei  $\frac{1}{10}$ -Normalzuckerlösung  $0,06^{\circ}$ ,

1) Hat sich aber einmal Eis in „Klumpen“ gebildet, was nicht selten eintritt, so lange der erforderliche Betrag der Ueberwärmung noch nicht gefunden ist, so hat alles, was über die Beziehung zwischen Ueberwärmung und Ueberkältung gesagt worden ist, keine Geltung mehr; die Ueberkältung überschreitet nie mehr  $0,08^{\circ}$  und ist unabhängig vom Betrag der Ueberwärmung. Der störende Eisklumpen muss durch andauerndes und lebhaftes Rühren im Schmelzbad zum Schmelzen gebracht werden; dann erst kann man weiter arbeiten.

für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur  $0,04^\circ$ . Dieses Phänomen habe ich nicht systematisch genug studirt, um eine Erklärung vorschlagen zu dürfen.

Kehren wir wieder zur Methode zurück, so haben wir genau in derselben Weise, wie es für das Wasser beschrieben wurde, die Gefrierpunkte der Lösungen zu bestimmen, wobei die Temperatur des Schutzbades stets um  $0,30^\circ$  unter dem Gefrierpunkt der betreffenden Lösung gehalten wird.

Es muss beigefügt werden, dass mehrere tausend Bestimmungen des Gefrierpunktes des Wassers vorgenommen wurden, ehe die verschiedenen Fehlerquellen entdeckt und so beseitigt waren, dass die einzelne Bestimmung auf  $0,001^\circ$  durchaus sicher war. Wichtig ist, dass diese ausserordentliche Genauigkeit noch erreicht wird, wenn das Eis nur in äusserst geringen Spuren vorhanden ist, eine Grundbedingung, um bei Lösungen die Zunahme der Concentration durch eine reichliche Eisbildung zu vermeiden. — Die folgenden auf's Gerathewohl aus meinem Notizbuch entnommenen Angaben mögen andeuten, in wie weit in dieser Beziehung ein Erfolg erzielt wurde.

Nr.	Ueberwärmung	Ueberkältung	Eismenge	Ableseung des Thermometers
	+	—		+
1	(?)	$0,45^\circ$	Viel Eis	$0,0274^\circ$
2	$0,21^\circ$	$0,07^\circ$	Wenig Eis	$0,0273^\circ$
3	$0,22^\circ$	$0,05^\circ$	Sehr wenig Eis	$0,0283^\circ$
4	$0,23^\circ$	$0,065^\circ$	Wenig Eis	$0,0273^\circ$
5	$0,23^\circ$	$0,065^\circ$	Wenig Eis	$0,0270^\circ$
6	$0,24^\circ$	$0,070^\circ$	Wenig Eis	$0,0274^\circ$
7	$0,34^\circ$	$0,110^\circ$	Wenig Eis	$0,0274^\circ$
8	$0,60^\circ$	$1,0^\circ$	Sehr viel Eis	$0,0278^\circ$
9	$0,60^\circ$	$0,6^\circ$	Viel Eis	$0,0273^\circ$
10	$0,60^\circ$	$0,9^\circ$	Sehr viel Eis	$0,0273^\circ$

Mittel aus 6 Beobachtungen mit wenig Eis:  $+ 0,02745$

„ „ 4 „ „ viel „  $0,02758$

Obleich also bei Wasser die Genauigkeit der Beobachtung von der Menge des vorhandenen Eises so äusserst wenig abhängig ist, habe ich doch die Ueberkältung immer auf die Grenzen ( $0,15^\circ$ — $0,25^\circ$ ) beschränkt, die für Lösungen erforder-



lich sind. Die Bedingungen sind daher bei Wasser und den Lösungen dieselben.

Beobachtungen an den letzteren wurden überhaupt erst angestellt, nachdem die Methode, wie oben gezeigt, sicher gestellt worden war.

#### Die Genauigkeit der Methode.

Zwei Fragen sind bei der Entscheidung über die Genauigkeit der Methode zu beantworten:

1. Wie weit kann man sich auf die Constanz dieser feinen Thermometer verlassen?

2. Welche Uebereinstimmung zeigt sich unter den einzelnen Beobachtungen einer Reihe?

Die erste Frage mag am besten beantwortet werden durch die folgende Tafel der Gefrierpunkte des Wassers, welche ich innerhalb 5 Wochen fand.

Datum	Beobachteter Nullpunkt	Barometer- stand	Zimmer- Temperatur	Nullpunkt auf 760 mm reducirt
1892	+	mm	+	+
29. Oct.	0,02900°	748,0	9,5°	0,03100°
31. "	0,02916°	745,0	10,5°	0,03166°
1. Nov.	0,02927°	743,5	10,5°	0,03202°
2. "	0,02895°	748,0	11,0°	0,03095°
4. "	0,03012°	755,5	11,0°	0,03087°
5. "	0,03102°	756,5	11,0°	0,03160°
9. "	0,03030°	757,0	11,0°	0,03080°
11. "	0,03049°	755,0	10,8°	0,03112°
12. "	0,03084°	752,0	10,5°	0,03217°
18. "	0,03018°	750,0	10,3°	0,03185°
26. "	0,03080°	759,5	8,0°	0,03088°
29. "	0,03073°	759,0	7,5°	0,03089°
30. "	0,03081°	756,0	7,5°	0,03148°
1. Dec.	0,03000°	756,0	7,0°	0,03067°
2. "	0,03096°	756,0	7,0°	0,03163°
4. "	0,02893°	744,0	7,0°	0,03160°

Das Maximum der Schwankung im Nullpunkt des Thermometers war also während 5 Wochen 0,0015°; der höchste Werth 0,03217° fiel auf den 12. November, der niedrigste 0,03067° auf den 1. December. Ein Blick auf diese Resultate zeigt, dass entweder das Thermometer plötzlichen Veränderungen



von etwa  $0,001^{\circ}$  unterworfen ist oder die Bestimmungen selbst fehlerhaft sind. Keine der beiden Annahmen ist angenehm. Die letztere ist indess unzulässig, da in einem solchen Falle die auf einem fehlerhaften Nullpunkt basirten Depressionen entsprechende Fehler zeigen würden. Das ist aber keineswegs der Fall, und wir sind daher gezwungen anzunehmen, dass das Thermometer leichten und, da sie plötzlich eintreten, gefährlichen kleinen Veränderungen unterworfen ist.

Zur Beantwortung der zweiten Frage wählen wir eine  $\frac{2}{10}$ -Normalbittersalzlösung, ein Beispiel, bei dem die Ueber-einstimmung der einzelnen Beobachtungen am wenigsten befriedigend ist. Die einzelnen Beobachtungen sind die folgenden:

Temperatur des Schutzbades	Ueber- wärmt	Ueber- kältet	Thermo- meter- ablesungen	
$0,72^{\circ}$	0,330	0,53	0,3867	Barometerstand
	0,335	0,51	0,3858	744.5
	0,335	0,50	0,3863	Zimmertemperatur
	0,332	0,49	0,3858	$7^{\circ}$ C.
↓	0,330	0,50	0,3870	
	0,330	0,52	0,3860	Maximalschwankung
$0,70^{\circ}$	0,330	0,52	0,3859	$0,0012^{\circ}$

Als Beispiel einer besseren, aber keineswegs der besten Serie wollen wir die wählen, aus der am 12. November der Gefrierpunkt des Wassers bestimmt wurde. Gerade bei dieser Reihe erreichte der Nullpunkt seinen höchsten Betrag. Die ausgezeichnete Beschaffenheit der Reihe scheint anzuzeigen, dass der plötzliche Wechsel nicht auf einem Fehler in der Beobachtung, sondern auf einer Veränderung im Thermometer beruht. Ausserdem ist in dieser Reihe (erste Linie) eine mit Absicht vor der Abkühlung des Apparates auf  $0^{\circ}$  angestellte Beobachtung enthalten. Ich habe den Versuch vielfach wiederholt und immer mit dem Resultat, dass die so erhaltene Beobachtung etwa  $0,004^{\circ}$  zu hoch ist.

Bei der ersten Reihe beträgt die grösste Schwankung  $0,0012^{\circ}$ , bei der zweiten  $0,0005$ .

Temperatur des Schutzbades	Ueber- wärmt	Ueber- kältet	Thermo- meter- ablesungen	
— 0,31°	+ (?)	— 0,220°	+ (0,0340°)	Barometerstand 752,0
0,31°	0,160°	0,227°	0,0308°	Zimmertemperatur 10,5°
↓	0,150°	0,073°	0,0308°	
	0,155°	0,065°	0,0308°	
↓	0,165°	0,060°	1)	
0,29°	0,175°	0,070°	0,0310°	
0,31°	0,185°	0,060°	1)	
↓	0,175°	0,070°	0,0308°	
↓	0,175°	0,065°	0,0310°	
0,30°	0,180°	0,100°	0,0308°	
↓	0,180°	0,085°	0,0305°	Maximalschwankung 0,0005°
0,30°	0,180°	0,085°	0,0310°	

## Die Lösungen.

Zuerst wurden Normallösungen von 1 Grammmolecul im Liter Lösung hergestellt, und zwar bei Zucker, Kochsalz und Harnstoff durch directe Wägung der umkrystallisirten und getrockneten Substanz, bei den übrigen Beispielen aus stärkeren Lösungen, deren Concentration aus ihrem specifischen Gewicht nach Tabellen von Gerlach und solchen in Kohlrausch's „Leitfaden der praktischen Physik“ (Leipzig 1892) ermittelt worden war.

Die Einheitslösung wurde geprüft durch ihr specifisches Gewicht und daneben bei den Electrolyten durch ihre Leitungsfähigkeit ( $k$ ). Die Werthe stehen am Kopfe jeder Tabelle. Die weiteren Verdünnungen erhielt man mittels sorgfältig calibrirter Pipetten, stets mit gründlichem Vor- und Nachspülen. Das zur Herstellung der Lösung verwendete Wasser ist dasselbe, mit dem der Nullpunkt des Thermometers bestimmt wurde.

Organische Lösungen wurden unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellt, was besonders bei Zuckerlösungen nothwendig ist, die in weniger als einer Woche selbst bei 4° C. deutliche Anzeichen von Zersetzung erkennen liessen.

Die Verdünnung der Lösungen wurde stets bei der Zimmertemperatur vorgenommen, welche wenig schwankte. Die Ein-

1) Da die Ueberkältung wegen ihres geringen Betrages nicht in die vorgeschriebenen Grenzen fiel, wurde keine Ablesungen gemacht.

heitslösungen beziehen sich auf 18°, nur Zucker auf 4° und Harnstoff auf 6°.

Bei der Auswahl der Electrolyte wurde besonders auf ein mannichfaltiges Verhalten in dem Verlauf des electrischen Leitungsvermögens bei der Verdünnung gesehen.

#### Die Resultate.

In den folgenden Tabellen bezeichnet  $m$  den Gehalt an Grammmoleculen im Liter Lösung. Raoult und Andere rechnen die auf 1000 g Wasser kommenden Molecüle. Die so berechneten Concentrationen bezeichne ich mit  $m'$ . (Raoult braucht dafür die Bezeichnung  $P/M$ ). Es bedeutet  $s$  das specifische Gewicht und  $k$  das electrische Leitungsvermögen auf Quecksilber bezogen.  $\Delta/m$  bzw.  $\Delta/m'$  bedeuten dann die Moleculardepressionen für die beiden Definitionen der Concentration. Zur Berechnung von  $m'$  ist noch die Kenntniss des specifischen Gewichts der Lösung erforderlich. Dies wurde in jeder der Reihen für die Lösung  $m = 0,2$  bestimmt und der entsprechende Werth für  $m'$  so direct berechnet. Die Werthe für die verdünnteren Lösungen lassen sich hinreichend genau durch lineare Interpolation bestimmen. Es ist klar, dass die beiden Depressionen nur bei stärkeren Lösungen wesentlich verschieden werden können und auch dann sind die Differenzen gering, ausser wenn das Molecularvolumen, wie beim Zucker, ein grosses ist.  $\Delta/m$  ist in Ziffern von gewöhnlichem Druck,  $\Delta/m'$  in schwächeren Ziffern gegeben.

Kochsalz, NaCl.  $M = 58,51$ . Lösung ( $m = 1$ )<sub>18°</sub> hatte  $s_{18,4} = 1,0393$  und  $k_{18} = 696,4 \times 10^{-8}$ . Zimmertemperatur = 18°. Aug. 1892.

Grammmolecul im Liter Lösung $m$	Gefrier- punktser- niedrigung $\Delta$	Molecular- Erniedrig. $\frac{\Delta}{m}$	Grm. Kochsalz in 100 g Wasser $P$	Molecular- erniedrig. $\frac{\Delta}{m'}$
0,01	0,03674°	3,674	0,585	3,673
0,02	0,07193°	3,597	1,171	3,595
0,03	0,10680°	3,560	1,757	3,557
0,04	0,14165°	3,541	2,343	3,538
0,05	0,17653°	3,531	2,929	3,527
0,06	0,21172°	3,529	3,515	3,524
0,07	0,24571°	3,510	4,108	3,504
0,08	0,28008°	3,501	4,690	3,494
0,09	0,31448°	3,494	5,278	3,486
0,10	0,34835°	3,484	5,865	3,475
0,20	0,68779°	3,439	11,752	3,422
sp. Gew. (18°) = 1,0069				

Rohrzucker,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .  $M = 342,07$ . Lösung ( $m = 1$ )<sub>40</sub> hatte  $s_{17,5/4} = 1,1286$ . Zimmertemperatur 4° bis 5,5°. Febr. 1893.

Grammmolecul im Liter Lösung	Gefrier- punkts- erniedrigung	Molecular- erniedrigung	Grm. Zucker in 1000 g Wasser	Molecular- erniedrig.
$m$	$\Delta$	$\frac{\Delta}{m}$	$P$	$\frac{\Delta}{m'}$
0,01	0,01705°	1,705	3,429	1,701
0,02	0,03545°	1,773	6,871	1,765
0,03	0,05455°	1,818	10,334	1,806
0,04	0,07289°	1,822	13,809	1,806
0,05	0,09210°	1,842	17,296	1,822
0,06	0,11147°	1,858	20,798	1,833
0,07	0,13055°	1,865	24,320	1,886
0,10	0,18971°	1,897	34,966	1,856
0,15	0,28846°	1,923	53,008	1,862
0,20	0,39169°	1,959	71,380	1,877
$s_{(40)} = 1,0266$				

Bittersalz,  $MgSO_4$ .  $M = 120,46$ . ( $m = 0,5$ )<sub>18</sub> hatte  $s_{18/4} = 1,0575$  und  $k_{18} = 271,5 \times 10^{-8}$ . Zimmertemperatur 7° bis 8°. Nov.-Dec. 1892.

$m$	$\Delta$	$\frac{\Delta}{m}$	$P$	$\frac{\Delta}{m'}$
0,01	0,02662°	2,662	1,205	2,662
0,02	0,05108°	2,554	2,410	2,554
0,03	0,07420°	2,473	3,615	2,473
0,04	0,09769°	2,442	4,820	2,441
0,05	0,11994°	2,399	6,025	2,398
0,06	0,14171°	2,362	7,230	2,361
0,07	0,16234°	2,319	8,436	2,318
0,08	0,18330°	2,291	9,642	2,290
0,09	0,20348°	2,261	10,848	2,260
0,10	0,22305°	2,231	12,055	2,229
0,20	0,41576°	2,079	24,123	2,076
$s_{18} = 1,0228$				

Schwefelsäure,  $H_2SO_4$ .  $M = 98,07$ . Lösung ( $m = 1$ )<sub>18</sub> hatte  $s_{18/4} = 1,0615$  und  $k_{18} = 3396 \times 10^{-8}$ . Zimmertemperatur 0° bis -1°. Jan. 1893.

$m$	$\Delta$	$\frac{\Delta}{m}$	$P$	$\frac{\Delta}{m'}$
0,01	0,04493°	4,493	0,981	4,492
0,02	0,08619°	4,310	1,963	4,307
0,05	0,20652°	4,130	4,912	4,123
0,10	0,39679°	3,968	9,841	3,954
0,20	0,76996°	3,850	19,762	3,822
$s_{18} = 1,0121$				

Aethylalkohol,  $(C_2H_5)OH$ .  $M = 46,02$ . Lösung  $(m=1)_{18^\circ}$  hatte  $s_{20/4} = 0,99015$ . Zimmertemperatur  $6^\circ$  bis  $7^\circ$ . Dec. 1892.

$m$	$\Delta$	$\frac{\Delta}{m}$	$P$	$\frac{\Delta}{m'}$
0,01	0,01720°	1,720	0,461	1,719
0,02	0,03510°	1,755	0,922	1,758
0,03	0,05306°	1,769	1,769	1,766
0,04	0,07288°	1,822	1,845	1,818
0,05	0,08936°	1,787	2,307	1,782
0,06	0,10792°	1,799	2,770	1,793
0,08	0,14524°	1,816	3,697	1,808
0,10	0,18253°	1,825	4,628	1,815
0,12	0,21919°	1,826	5,561	1,814
0,14	0,25646°	1,832	6,496	1,817
0,16	0,29269°	1,829	7,436	1,811
0,20	—	—	—	—

$s_{18} = 0,9969$  }

Phosphorsäure,  $H_3PO_4$ .  $M = 98,01$ . Lösung  $(m=1)_{18^\circ}$  hatte  $s_{18/4} = 1,0508$  und  $k_{18} = 469,7 \times 10^{-8}$ . Zimmertemperatur  $3,5^\circ$ . Jan. 1893.

$m$	$\Delta$	$\frac{\Delta}{m}$	$P$	$\frac{\Delta}{m'}$
0,01	0,02310°	2,310	0,981	2,309
0,02	0,04344°	2,172	1,962	2,170
0,05	0,10033°	2,007	4,912	2,002
0,10	0,18860°	1,886	9,854	1,877
0,20	0,35828°	1,791	19,808	1,773

$s_{18} = 1,0091$  }

Harnstoff,  $CO(NH_2)_2$ .  $M = 60,09$ . Lösung  $(m=1)_{18^\circ}$  hatte  $s_{18/4} = 1,0148$ . Zimmertemperatur  $6^\circ$  bis  $6,5^\circ$ . Febr. 1893.

$m$	$\Delta$	$\frac{\Delta}{m}$	$P$	$\frac{\Delta}{m'}$
0,01	0,01722°	1,722	0,601	1,721
0,03	0,05279°	1,760	1,805	1,757
0,05	0,09067°	1,813	3,011	1,809
0,10	0,18235°	1,824	6,087	1,816
0,20	0,36691°	1,835	12,129	1,818

$s_{18} = 1,0029$  }

#### Anmerkungen über die Lösungen.

1. Die vorliegende Zuckerlösung ist etwa im Verhältniss 1,0035 schwächer, als eine Normalzuckerlösung für  $18^\circ$ .

2. Die Alkohollösung, aus welcher die Normallösung hergestellt wurde, hatte  $s_{20} = 0,9048$  und enthielt daher nach der Mendelejeff'schen Tafel 54,1 Gewichtsprocente Alkohol. 85,06 gr sollten dann 46,02 gr reinen Alkohol enthalten und auf 1 Liter verdünnt die Normallösung

geben. Eine so bereitete Lösung hatte jedoch  $s_{20} = 0,99015$ , was nach derselben Tafel 45,3 gr im Liter entspricht. Die Lösung wäre danach etwa um 1 Proc. zu schwach. Zu den Angaben über die stärkeren Lösungen von Alkohol muss bemerkt werden, dass die Gefrierpunkterniedrigung etwas zu klein beobachtet sein muss, da die Lösungen rasch Alkohol abgaben, und dass der Gefrierpunkt zuweilen während der Dauer von 7 Beobachtungen um  $0,005^{\circ}$  stieg; bei den stärker verdünnten Lösungen ( $m \leq 0,10$ ) dagegen ist die Verdunstung des Alkohols kaum von Belang.

3. Eine  $H_3PO_4$ -Lösung (Trommsdorff) hatte  $s_{15} = 1,2490$ , daher nach der Tafel bei F. Kohlrausch 39,46 Proc.; 248,4 g enthalten demnach 98,0 gr,  $H_3PO_4$ . Mit dieser Menge wurde ein Liter Lösung hergestellt, und  $s_{15} = 1,0508$  gefunden. Diesem specifischen Gewicht entsprechen nach derselben Tafel 9,3 Proc. und die Lösung scheint pro Liter 97,7 gr zu enthalten. Dagegen beträgt die Leitungsfähigkeit  $469,2 \cdot 10^{-6}$ , was nur 8,7 Proc. entspricht. Die Lösung  $m = 0,20$ , hatte aber eine Leitungsfähigkeit von  $142 \cdot 10^{-6}$ , die fast genau dem entspricht, was Kohlrausch's Tafeln für diese Verdünnung angeben. Weder hier, noch beim Alkohol habe ich für die anscheinende Ungenauigkeit der Gramm-molecüllösungen eine Correction angebracht.

#### Die Correctionen für die Concentrationen.

Es ist bereits in der Beschreibung der Methode angegeben worden, dass vor dem Gefrieren eine Ueberkältung der Lösung um  $0,10^{\circ}$  bis  $0,20^{\circ}$  stattfindet. Die Menge des gebildeten Eises ist daher gering, aber noch ausreichend, um eine leichte Steigerung der Concentration der Lösung zu veranlassen. Wenn wie in dem vorliegenden Beispiel die Ueberkältung  $0,15^{\circ}$  beträgt, so gefrieren  $\frac{0,15}{80}$  des Wassers, oder die Lösung selbst wird um etwa  $\frac{2}{1000}$  stärker. Die beobachtete Depression des Gefrierpunkts wäre daher um 0,2 Proc. zu gross. Dass dies indess nicht die wahre Correction ist, leuchtet aus folgenden beiden Gründen ein: Zunächst verliert die Lösung fortwährend Wärme, nachdem das Gefrieren begonnen hat, bei dem angewendeten Verfahren 2 Minuten lang; infolgedessen ist die der Lösung entzogene Wärme bedeutender, als sie durch die Ueberkältung allein gemessen wird; dann ist die latente Schmelzwärme in einer Lösung wohl nicht genau dieselbe wie in reinem Wasser. Um eine exactere Correction zu erhalten, schlug ich verschiedene Wege ein; der folgende befriedigt am meisten:

Unmittelbar nach der letzten Beobachtung mit den  $\frac{2}{10}$ -Lösungen ( $m = 0,2$ ) entferne ich den nicht gefrorenen Theil

der Lösung und vergleiche sein specifisches Gewicht und seine Leitungsfähigkeit mit den entsprechenden Grössen der ursprünglichen Lösung. Damit ist der Wechsel in der Concentration bestimmt. Die Trennung des nicht gefrorenen Theils der Lösung von der geringen Menge feiner Eiskrystalle wird leicht erreicht durch Anwendung eines kleinen Glashebers, wenn nur dafür gesorgt wird, dass dieser vor seiner Einführung auf den Gefrierpunkt der Lösung abgekühlt ist; das geschieht in einem besonderen Theil der Lösung, der ebenfalls theilweise gefroren ist. Das Verfahren wurde ausgeführt bei  $\frac{2}{10}$  NaCl- und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösungen mit folgenden Ergebnissen:

	Specifisches Gewicht		Electrisches Leitungsvermögen $k \cdot 10^9$	
	vorher	nachher	vorher	nachher
2/10 NaCl	1,00692	1,00695	164,40	164,80
2/10 $\text{H}_3\text{PO}_4$	1,00967	1,00971	141,96	142,47

Die Zunahme der Leitungsfähigkeit beträgt also für NaCl 0,24 Proc., für  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,36 Proc., womit die Veränderung des specifischen Gewichts genügend übereinstimmt. Die Correction der beobachteten Depression würde also etwa 0,3 Proc. betragen.

Obgleich dieses indirecte Verfahren sehr genau ist, machte ich auch die directe Bestimmung in folgender Weise: — Der nicht gefrorene Theil wird abgezogen und genau so behandelt, wie die ursprüngliche Lösung. Dies Verfahren wird dreimal wiederholt und nach dem drittenmal der Gefrierpunkt des ungefrorenen Theils bestimmt. Es ist klar, dass die gesuchte Correction  $\frac{1}{3}$  der Differenz zwischen dem letzten Gefrierpunkt und dem der ursprünglichen Lösung beträgt. Sie fand sich ebenfalls etwa = 0,3 Proc. Die Correction ist daher *grösser*, als die aus dem Betrag des Ueberkältens allein abgeleitete, selbst wenn, wie hier, die Lösung nur kurz der Wirkung einer sehr schwachen Gefrier Mischung ausgesetzt ist. Wenn daher die Lösung, wie das bei solchen Untersuchungen gewöhnlich geschieht, viele Minuten einem sehr kalten Gefriergemisch ausgesetzt wird, so erscheint die theoretische Correction ganz unzuverlässig.



Ich habe keine Correction angebracht. Es muss also im Sinne behalten werden, dass die beobachteten Depressionen um etwa 0,3 Proc. zu gross sind.

#### Graphische Darstellung.

Tafel VI Fig. 8 stellt die Moleculardepressionen  $\Delta/m$  bez.  $\Delta/m'$  (vgl. p. 515) dar. Die beobachteten Punkte sind im allgemeinen durch ein Kreuz, bei Harnstoff durch einen Kreis bezeichnet. Da drei Resultate für Harnstoff mit denen für Alkohol identisch sind, ist für beide eine gemeinschaftliche Curve gezeichnet. Die ausgezogenen Linien geben die Werthe  $\Delta/m$ , die strichpunktirten die Werthe  $\Delta/m'$  (vgl. p. 515). Nur für Zucker gehen diese beiden Curven weiter aneinander; bei  $\text{MgSO}_4$  sind sie so nahe identisch, dass die Zeichnung einer zweiten Curve unterblieb.

Da hier besonders die Frage nach der Dissociation interessirt, so sind zugleich die „theoretischen“ Werthe der Moleculardepression dargestellt nach den Theorien von van't Hoff<sup>1)</sup> und Arrhenius<sup>2)</sup> auf Grund von Kohlrausch's<sup>3)</sup> Tabellen für die electrische Leitungsfähigkeit. Dies Resultat der Berechnung ist für die einzelnen Lösungen in punktirten Linien gegeben. Die Rechnung ist unter der Voraussetzung ausgeführt, dass jedes  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molecül sich bei der Dissociation in 3 Theile und das  $\text{NaCl}$  und  $\text{MgSO}_4$ -Molecül sich je in 2 Theile spalten. Für  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ist ein theoretischer Werth nicht gegeben.

Als Grenzwerte des Leitvermögens bei  $18^\circ$  für  $\infty$  Verdünnung sind angenommen 1040 für  $\text{NaCl}$ , 1100 für  $\text{MgSO}_4$ , 3800 für  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; die Depressionsconstante = 1,89.

#### Discussion der Resultate.

Die Curven der Electrolyte,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sind nach unten, die der Nichtelectrolyte, Zucker, Alkohol und Harnstoff sind nach oben convex. Ferner zeigen die ersteren, mit Ausnahme von Kochsalz in ihrem ganzen Verlauf eine ausgesprochene Krümmung, während die Curven

1) van't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. Leipzig, 1. p. 496. Vgl. auch Ostwalds Allg. Chem. 2. Aufl. p. 141.

2) Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. 1. p. 631.

3) Kohlrausch, Wied. Ann. 50. p. 385. 1893. Leitfaden p. 423. 1892.

der letzteren nur in der Region äusserster Verdünnung convex sind und bald in fast gerade Linien übergehen. Bei grosser Verdünnung zeigen die Nichtelectrolyte nahe gleiche Moleculardepression. Alkohol und Harnstoff verhalten sich in der Region, in der sie untersucht worden sind, wie schon erwähnt, fast identisch.

Für die Electrolyte zeigt die Moleculardepression des Gefrierpunkts und die moleculare Leitungsfähigkeit nicht nur nahezu denselben Variationsbetrag, sondern auch dieselbe Art der Variation. Bei NaCl ist das Zusammenfallen der beobachteten Resultate mit den theoretischen Werthen sehr bemerkenswerth.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und besonders  $\text{MgSO}_4$  zeigen grössere Unterschiede. Man könnte dieselben auf die hier mit einiger Unsicherheit extrapolirten Grenzwerte des Leitvermögens in  $\infty$  Verdünnung zurückzuführen suchen; allein es gelingt nicht, durch andere in den Grenzen der Möglichkeit liegende Werthe Uebereinstimmung zu erzielen.

Eine Vergleichung der Resultate mit denen anderer Beobachter zeigt im allgemeinen wenig Uebereinstimmung. Die Pickering's<sup>1)</sup> indess sind, abgesehen von den von ihm gefundenen Unregelmässigkeiten, nahezu den vorliegenden Werthen parallel und liegen im allgemeinen etwa 5 Proc. höher, was eine constante Fehlerquelle bei der einen oder andern Beobachtungsreihe vermuthen lässt. Für NaCl jedoch geben Pickering's<sup>2)</sup> Resultate eine Curve, welche die NaCl-Curve auf Tafel II nicht weniger als 10 mal kreuzt. Ebenso stimmt der allgemeine Verlauf bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>3)</sup>; eine Uebereinstimmung, welche für die concentrirteren Lösungen Identität wird.

Von den Unregelmässigkeiten in den Resultaten Pickering's, welche er plötzlichen Veränderungen in den Eigenschaften der Lösungen bei bestimmten Concentrationsgraden zuschreibt, findet sich in meinen Curven nichts. Ich habe daher die später untersuchten Körper in grösseren Intervallen untersucht, die indess völlig den allgemeinen Verlauf der Resultate festlegen. — Ich habe auch nichts gefunden, was darauf hindeutet, dass die Moleculardepression bei den Electrolyten

1) Pickering, Verschied. Beitr. Berl. Chem. Ber. 1891—92.

2) Pickering, Berl. Chem. Ber. 1892. p. 1314.

3) Berl. Ber. 1892. p. 1106.

mit wachsender Verdünnung ein Maximum erreicht, jenseits dessen bei starker Verdünnung die Depression „abnorm gering“ wird. Wenigstens erscheint bei Pickering's Beobachtungen für Na Cl das Maximum zwischen  $m = 0,01$  und  $m = 0,02$ , wo ich keine Andeutung eines solchen Wendepunktes in den Werthen der Molekulardepression finde.

Ebenso habe ich andererseits keine „ausserordentliche Zunahme“ in der Molekulardepression der organischen „indifferenten“ Körper mit wachsender Verdünnung gefunden, wie es bei Traube,<sup>1)</sup> Raoult<sup>2)</sup> und Pickering<sup>3)</sup> der Fall ist, bei denen durch dies Verhalten die Nichtelectrolyte von den Electrolyten weniger scharf geschieden sind. Meine Resultate zeigen für die organischen Körper, soweit sie untersucht sind, genau die entgegengesetzte Tendenz.

Sehr angenehm ist es, auf die Uebereinstimmung der vorliegenden Resultate für Na Cl mit den nach Abschluss dieser Beobachtungen von Jones<sup>4)</sup> veröffentlichten hinweisen zu können, eine Uebereinstimmung, die sich selbst bei den concentrirteren Lösungen bis auf die Tausendstelgrad erstreckt, und die um so auffallender erscheint, wenn man bedenkt, dass die Methoden ganz verschieden sind. Schon die Verwendung verschiedener Thermometer würde mehr als ausreichen, um die Differenzen zu erklären.

Noch eine Bemerkung über eine mögliche Fehlerquelle.

Die graphische Darstellung zeigt, dass in einem einzelnen Falle die Genauigkeit der Methode nicht so gross ist, wie sie in allen anderen erscheint, nämlich für die  $\frac{4}{100}$  Alkohollösung. Der Werth ist das Mittel aus 7 Beobachtungen, die ein Schwankungsmaximum von  $0^{\circ},0005$  zeigen, das hauptsächlich von 2 Beobachtungen der Reihe herrührt, von denen die eine ebenso viel über, wie die andere unter dem Gesamtmittel lag. Wenn wir voraussetzen, dass die Curve an diesem Punkt

1) Traube, *Annal. de Chim. et de Phys.* 1886. p. 313. Die Curven für Alkohol und Zucker zeigen bei Raoult's zweiten Bestimmungen dieselbe Tendenz in viel geringerem Grade. *Compt. Rend.* 1892. p. 268.

2) Raoult, *Berl. Chem. Ber.* 1891. p. 1321 u. 1853.

3) Angabe von Pickering. *Chem. Ber. Berl.* 1891. p. 1327.

4) Jones, *Zeit. Phys. Chem.* XI. p. 110.

keinen plötzlichen Knick hat, müssen wir annehmen, dass diese Beobachtung mehr als  $0^{\circ},0015$  zu hoch ist. Es nöthigt sich mir daher der Schluss auf, dass die Methode ein einziges, aber ein durch Wiederholung bestätigtes Resultat geliefert hat, das der Genauigkeit aller übrigen widerspricht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Fehler die Folge einer kleinen Unreinheit an der Wand der Capillare ist, welche an dieser Stelle die Spannung des Quecksilbermenskus so beeinflusst, dass sie eine kleine Zu- oder Abnahme der Krümmung bewirkt und so zu einem Beobachtungsfehler führt.

Ich beabsichtige, die Beobachtungen fortzusetzen.

---

**7. Bemerkung zu der obigen Abhandlung von  
Hrn. Loomis; von F. Kohlrausch.**

(Hierzu Taf. VI Fig. 9.)

In Abwesenheit des Verfassers erlaube ich mir zu der obigen Mittheilung seiner Arbeit in den Annalen folgendes zu bemerken.

Mit Befriedigung hebt der Verfasser die vollkommene Uebereinstimmung hervor, welche zwischen seinen eigenen an Chlornatrium gefundenen Gefrierpunkten und solchen von Hrn. Jones gleichzeitig beobachteten besteht. Die seitdem erschienene Fortsetzung der Arbeiten von Hrn. Jones<sup>1)</sup> war dem Verfasser noch nicht bekannt. In der letzteren werden neben zahlreichen anderen Stoffen auch die von Loomis gewählten sämmtlich behandelt.

Leider setzt sich hier nun die wirklich beachtenswerthe Uebereinstimmung der Ergebnisse an Chlornatrium nur theilweise fort, nämlich zumeist in den concentrirteren Lösungen, während in den grösseren Verdünnungen ( $< 0,1$  normal) die von Hrn. Jones gefundenen Depressionen fast durchweg grösser sind, theilweise beträchtlich grösser, als bei Loomis. Es bleibt also nach wie vor auf diesem wichtigen Gebiet für verdünnte Lösungen der Mangel an Beobachtungsreihen bestehen, die auch durch ihr Zusammenstimmen Vertrauen erwecken. Diese Thatsache überraschte mich, da ich in der von Hrn. Loomis mit ausserordentlicher Sorgfalt und Selbstkritik ausgeführten Untersuchung keine Fehlerquelle finde, die er übersehen hätte, und umsomehr, da die von Hrn. Jones zuerst veröffentlichte Beobachtung an Chlornatrium so gut stimmte.

Auch die Bestimmungen von Hrn. Jones sind zweifellos sorgfältig ausgeführt worden; die von ihm angewandten Mittel (ein in  $0,001^{\circ}$  getheiltes Thermometer in einer Flüssigkeits-

1) Harry C. Jones, Zeitschr. f. phys. Chem. 11. p. 529 und 12. p. 623. 1893.

menge von einem Liter) dürften sogar alles früher gebrauchte übersteigen.

Da nun wohl ausser Zweifel steht, dass der Gefrierpunkt einer Lösung eine in Wirklichkeit scharf zu definirende Grösse ist, so folgt, dass die Schwierigkeiten des Experimentes hier immer noch unterschätzt werden, dass also entweder die erkannten Hindernisse noch nicht überwunden sind oder dass ausser diesen noch andere vorhanden sind.

Der Gang der beiderseitigen Resultate ist für Schwefelsäure und Zucker in der kleinen Fig. 9 (Taf. VI) dargestellt. Die ausgezogenen Linien gelten für Loomis, die punktirten für Jones. Für Zucker in grosser Verdünnung sind zwei von Jones an verschiedenen Lösungen beobachtete Reihen gezeichnet. Die Abscisse gibt den Gehalt der Lösung, die Ordinate die „molecular Depression des Gefrierpunktes.“

Die Unterschiede der beiderseitigen Gefrierpunkte selbst, welche den Unterschieden der Ordinaten in der Figur entsprechen, erhält man also durch Multiplication der letzteren mit den zugehörigen Werthen der Abscisse. Das gibt z. B.

	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
für den Gehalt						
bei $H_2SO_4$ J - L	= - 0,003	- 0,005	- 0,009	+ 0,001	+ 0,003	+ 0,004°
bei Zucker J - L	= - 0,005	- 0,009	- 0,017	- 0,016	- 0,014	- 0,007°

Die Unterschiede halten sich bei  $H_2SO_4$  in den Tausendsteln und würden höchstens 0,004° erreichen, wenn man einen Grund hätte anzunehmen, dass der eine bei Jones aus dem sonstigen Verlaufe stark heraustretende Werth einem Irrthum unterliege. Bei Zucker aber erreichen die Differenzen fast 0,02° und ich bin, wie Hr. Jones selbst „ausser Stande, dieselben zu begreifen.“ Aehnlich wie für Zucker ist bei beiden Verfassern der Gang für die anderen gemeinsam untersuchten organischen Körper, Harnstoff und Alkohol, nur dass bei letzterem die anfängliche Krümmung der Curve nach unten in Jones' Beobachtungen sich nicht findet.  $MgSO_4$  zeigt ähnliche, nur grössere Unterschiede wie  $H_2SO_4$ . (Bei  $H_3PO_4$  steigen dieselben auf 40 Proc. in den Moleculardepressionen und auf 0,08° in den Gefrierpunkten, können also nicht anders als durch eine chemische Verschiedenheit der Lösungen selbst erklärt werden und fallen ausserhalb der vorliegenden Discussion.)

Eine Erklärung der Unterschiede zu versuchen, wird miss-

lich sein. Ich will nur unmassgeblich auf einen Punkt hinweisen, der mir, in Uebereinstimmung mit einer Bemerkung von Hrn. Dieterici<sup>1)</sup>, bei Hrn. Jones sehr grossem Thermometer (mit einem Gefäss von 14 cm Länge und  $1\frac{1}{2}$  cm Weite, also mit einem Quecksilbergehalt von über 200 gr) nicht ganz klar gestellt erscheint. Es ist offenbar, dass die grosse Quecksilbermenge eines Thermometers, wenn sie auch den Vortheil einer weiten Scala bietet, doch für die günstigste Verwendung eine gewisse Grenze nicht übersteigen und dass besonders die Weite des Gefässes nicht zu gross sein darf. Die erste Bedingung für ein Thermometer besteht ja darin, dass dasselbe die Temperatur der Umgebung *annimmt*. Durch die Glaswandung des grossen Thermometers mussten, bei der von Hrn. Jones angewandten Unterkühlung der Lösung von  $1,2^{\circ}$ , nach Eintreten des Gefrierens gegen 10 g Calorien durchgehen und das Thermometer konnte die Temperatur der Lösung nicht früher anzeigen, als bis diese Wärmemenge sich in der ganzen nicht gerührten Quecksilbermasse gleichmässig vertheilt hatte. Wie gross die hierzu nothwendige Zeit ist, lässt sich ohne einen Versuch nicht sagen, da die Dicke der Glaswandung nicht bekannt ist. Wenn der Verfertiger des Instrumentes im Interesse der Haltbarkeit die Wand nicht sehr dünn herzustellen wagte, so kann meines Erachtens hier eine merkliche Fehlerquelle liegen. Wenn Hr. Jones angeben würde, wiegross der Einfluss des Luftdruckes auf den Stand seines Thermometers gewesen ist, so würde man eine Schätzung ausführen können. Bei einem Glasgefäss von 1,5 cm Weite wird 1 mm Schwankung des Barometers schon einen Einfluss von über  $0,0001^{\circ}$  (die Grösse, welche sich noch direct ablesen liess) haben, selbst wenn die Gefässwand die für die vorliegenden Zwecke vielleicht schon erhebliche Dicke von 1 mm besitzt.

Wenn nun im Gegentheil die Thermometerwandung sehr dünn wäre, so ist folgender Punkt zu überlegen. Das Thermometer befand sich immer in der Lösung, auch wenn die letztere um  $1,2^{\circ}$  unterkühlt war. Im Augenblick des Gefrierens stieg das Quecksilber also um diesen Betrag, was bei der Länge der Scala wohl 20 cm in der Höhe der Säule ausgemacht

---

1) Dieterici, Wied. Ann. 50. p. 78. 1893.



haben wird, entsprechend einer plötzlichen Aenderung des inneren Druckes um mehr als  $\frac{1}{4}$  Atmosphäre. Wegen der mit der Druckänderung verbundenen Ausdehnung des Glases könnte dieser Umstand vielleicht zu Erscheinungen der *elastischen Nachwirkung* Veranlassung geben.

Ich will hiermit, bei der Unkenntniss der näheren Umstände bei den Versuchen, natürlich keine Behauptungen ausgesprochen haben; aber vielleicht findet Hr. Jones es doch zweckmässig, eine Aufklärung über die berührten Punkte zu geben.<sup>1)</sup> Aus einer Mittheilung über die, durch eine blosser Neigung des Thermometers leicht genähert festzustellende, Grösse des Einflusses, welchen der Druck auf die Einstellung des Thermometers ausübt, würde man wichtige Schlüsse ziehen können.<sup>2)</sup> Auch über die Temperatur der angewandten Kältemischung, nämlich wie gross dieselbe überhaupt war und wie weit sie constant erhalten wurde, ist eine Mittheilung wohl erwünscht. Hr. Loomis legt Gewicht auf diesen Punkt. Es ist freilich klar, dass die grosse Menge Lösung und die beträchtliche Unterkühlung, falls die Ablesung des Thermometers rasch nach dem Eintritt des Gefrierens erfolgen kann, die diesbezüglichen Bedenken vermindert.

Es erscheint mir ferner wünschenswerth zu wissen, ob die Bemerkung, dass stärkere Lösungen als 0,1 normal mit dem kleineren Thermometer beobachtet worden sind (Zeitschr. f. phys. Chemie 11, p. 110), sich auch auf die späteren Abhandlungen bezieht. Zur Aufklärung der einzelnen grossen Differenzen wäre endlich womöglich das specifische Gewich einiger Lösungen anzugeben.

Ich halte eine nähere Erörterung der Resultate von Hrn. Jones auch deswegen für erspriesslich, weil die eigenthümlichen Krümmungen seiner Curven manches Unerwartete

1) Die nachträgliche Bemerkung über Beobachtungen in denselben Lösungen mit verschiedenem Zeitaufwande (Zeitschr. f. phys. Chem. 12. p. 655) erscheint mir nicht ganz ausreichend. Denn wenn einige Zehntausendstel Grad Unterschied vorkamen, so kann ausserdem ein in Betracht kommender Fehler in jeder der beiden Beobachtungen stecken.

2) Die von dem Verfasser gemachten Angaben (p. 654), dass 1 Atm. eine Aenderung um  $0,0075^\circ$  bewirkt, bezieht sich offenbar auf den Eispunkt des Wassers und nicht auf das Volumen des Instrumentes, dessen Aenderung durch den Druck viel stärker wirken muss.

bringen. Nicht nur die oben gezeichneten, sondern auch die Curven u. A. für  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CdCl}_2$ , Bernsteinsäure enthalten Wellen, die sich keineswegs durch Fehler des beobachteten Gefrierpunktes von der Grössenordnung  $\pm 0,0002^\circ$  erklären lassen. Mischungsfehler von dem zur Erklärung nothwendigen Betrage sind wohl um so mehr ausgeschlossen, als sie sich leicht vermeiden lassen und die Concentrationen von dem Verfasser bis zu 6, ja 7 Ziffern angegeben werden. Solche Wellen in dem Verlauf des Dissociationszustandes (welche bei Loomis fehlen, bez. aus Beobachtungsfehlern erklärt werden können) sind aber meines Erachtens unerwartete und sehr merkwürdige Resultate.

Da die Arbeiten der Hrn. Loomis und Jones auf dem Gebiete der Gefrierpunkte nach verschiedenen Seiten jede eine hervorragende Stellung beanspruchen und auch gewiss beanspruchen dürfen, so ist zu hoffen, dass eine Auseinandersetzung der Verfasser über die möglichen Fehlerquellen die Methodik der Untersuchung erheblich fördern wird.

Strassburg, December 1893.

## 8. Zur Magnetisirung eiserner Hohl- und Vollcylinder; von H. du Bots.

(Hierzu Taf. VI Fig. 10.)

§ 1. Von Hrn. Grottrian ist kürzlich eine ähnlich betitelte Experimentaluntersuchung veröffentlicht worden. Aus einer Stange ausgeglühten Schweisseisens wurde eine Anzahl Kreiscylinder fast gleicher Dimensionen ( $L = 10,96$  cm;  $a = 3,31$  cm;  $m = 3,31$ ) angefertigt.<sup>1)</sup> Drei davon blieben Vollcylinder, deren Moment sich übereinstimmend merklich proportional dem Spulenstrome erwies; aus Hrn. Grottrian's Fig. 13 ergeben sich folgende Proportionalitätsfactoren:

$$(1) \quad \mathfrak{M} = 2500 I = 93,3 \mathfrak{S}_e,$$

da  $\mathfrak{S}_e = 26,9 I$  zu setzen ist (l. c. p. 730). Die übrigen Cylinder wurden concentrisch ausgebohrt; es ergaben sich dann folgende bemerkenswerthe Thatsachen:

1. Bei einer Wanddicke von nur noch 0,287 cm sank das Moment des Hohlcyllinders bis zu Spulenfeldern von 300 C.G.S. *et. par.* kaum unter dasjenige des ursprünglichen Vollcylinders hinab, so dass es sich bis zu 100 C.G.S. um weniger als 1 Proc. von jenem unterschied.

2. Auch bei noch geringeren Wanddicken stimmten die Curven  $\mathfrak{M} = \text{Funct.}(\mathfrak{S}_e)$  anfangs mit derjenigen der Vollcylinder, und daher auch untereinander, merklich überein, bogen sich jedoch um so früher nach grösseren Abscissen zu von jenen hinweg, je dünnwandiger der Hohlcylinder war.

Aus jenen Ergebnissen lässt sich zunächst nachstehender empirischer Satz folgern:

1) Grottrian, Wied. Ann. 50. p. 705. 1893. Im Folgenden sind nachstehende Bezeichnungen benutzt:  $L$ , Cylinderlänge;  $a$ , äusserer Durchmesser;  $d$ , Wanddicke;  $S = \pi a(a - d)$ , Querschnitt;  $V = LS$ , Volum;  $m = L/a$ , äusseres Dimensionsverhältniss;  $N$ , Entmagnetisirungsfactor;  $I'$  Spulenstrom (in Ampère ausgedrückt);  $\mathfrak{S}_e$ , Feldintensität;  $\mathfrak{J}$ , Magnetisirung;  $\mathfrak{M} = V\mathfrak{J}$ , magnetisches Moment. Horizontalbalken über den Buchstaben bedeuten Mittelwerthe; die Indices  $H$  oder  $V$  beziehen sich auf Hohl- bezw. Vollcylinder.

I. Bei geringen Sättigungsgraden ist das Moment eines Hohlcyinders von gegebenen äusseren Dimensionen in einem bestimmten Felde merklich unabhängig von der Wanddicke, und zwar innerhalb ihres ganzen möglichen Bereichs. Die mittlere Magnetisirung ist daher umgekehrt proportional dem Querschnitt.

Hr. Grotrian zieht ferner (l. c. p. 737) aus seinen Versuchsresultaten folgende Schlüsse:

„Aus den Beobachtungen ergibt sich dagegen andererseits in Uebereinstimmung mit den Resultaten von v. Feilitsch<sup>1)</sup>, dass in merklicher Weise bei schwachen magnetisirenden Kräften zunächst nur die äusseren Schichten magnetisirt werden. Denn in Fig. 13 fallen die Curven in ihrem anfänglichen Verlaufe nahezu zusammen, und erst bei stärkeren Strömen finden grössere Abweichungen statt.“

„Diese Thatsache ist für den Bau von electrischen Maschinen nicht ohne Bedeutung. Wenn es sich darum handelt, eine möglichst leichte Maschine herzustellen, dann wird es sich empfehlen, die Electromagnete hohl herzustellen, wie das bereits bei der Thomson-Houston'schen Maschine geschieht. Bei passender Wahl der Weite der Höhlung, die von der magnetisirenden Kraft bei normalem Betriebe abhängt, muss man merklich dasselbe Magnetfeld wie durch einen massiven Electromagnet erhalten.“

„Ferner möge darauf hingewiesen werden, dass der sogenannte magnetische Widerstand, eine bei der Berechnung electrischer Maschinen verwendete Grösse, bei geringem Sättigungsgrade dem Eisenquerschnitt auch nicht angenähert umgekehrt proportional sein kann, sobald man eiserne Hohlcyinder in den Kreis der Betrachtung hineinzieht.“

§ 2. Ich glaube die erwähnten experimentellen Ergebnisse mittelst einiger, aus der gewöhnlichen Theorie der Selbstentmagnetisirung für den Fall dünnwandiger Hohlcyinder hergeleiteter, einfacher Folgerungen erklären zu können. Es brauchen dann obige, unseren üblichen Grundannahmen völlig zuwiderlaufende Schlüsse nicht nothwendigerweise gezogen zu werden. Des besseren Verständnisses halber sei es mir gestattet auf eine frühere Arbeit kurz zurückzugreifen;

1) v. Feilitsch, Pogg. Ann. 81. p. 321. 1850.

darin hatte ich theoretisch nachgewiesen, dass für dünne Vollcylinder der mittlere Entmagnetisirungsfactor (d. h. die mittlere entmagnetisirende Intensität pro Magnetisirungseinheit) proportional dem Querschnitt, bezw. dem reciproken Quadrat des Dimensionsverhältnisses wird, wofern letzteres etwa den Werth 100 übertrifft. Beobachtungen von Hrn. Ewing (für  $300 \geq m \geq 50$ ) bestätigten dieses Resultat und ergaben den Zahlenfactor 45.

Aus Curven des Hrn. Tanakadaté wurden ferner vorläufig Werthe von  $\bar{N}$  für  $50 \geq m \geq 10$  erhalten und tabellarisch zusammengestellt.<sup>1)</sup> Mittelst dieser Entmagnetisirungsfactoren lassen sich bekanntlich aus der normalen (für endlose Gebilde geltenden) Magnetisirungscurve diejenigen für Körper von endlicher Gestalt durch „Curvenscheerung“ bequem ermitteln. Bei grösseren Werthen von  $\bar{N}$  (etwa  $\bar{N} > 0,1$ ) weicht, namentlich für sehr weiches Eisen, die Magnetisirungscurve zunächst kaum merklich von einer Geraden, der „Entmagnetisirungslinie“

$$(2) \quad \mathfrak{I} = \frac{1}{\bar{N}} \mathfrak{H},$$

ab; es wird daher auch

$$(3) \quad \mathfrak{M} = \frac{V}{\bar{N}} \mathfrak{H},$$

oder für Körper von unveränderlichem Querschnitt  $S$ :

$$(3a) \quad \mathfrak{M} = \frac{S}{\bar{N}} L \mathfrak{H}.$$

Aus dieser Gleichung lässt sich ein für den vorliegenden Zweck verwendbarer, meines Wissens bisher nicht aufgestellter Satz ohne weiteres folgern:

II. Falls bei beliebig profilirten cylindrischen oder prismatischen Körpern von gegebener Länge der mittlere Entmagnetisirungsfactor proportional dem Querschnitt ist und keinen allzu geringen Werth aufweist, so wird in einem bestimmten Felde das Moment unabhängig vom Querschnitt sein.

Bei dünnen Vollcylindern trifft z. B. nach dem Vorigen erstere Voraussetzung zu, sobald  $m > 100$ ; dagegen ist aber  $\bar{N} < 0,0045$ , d. h. zu gering, als dass der Einfluss des Materials

1) H. du Bois, Wied. Ann. 46. p. 498. 1892. Im hiesigen Institute sollen mittelst eines stufenweise dünner abzudrehenden homogenen Vollcylinders von unveränderlicher Länge für  $50 \geq m \geq 5$  einwurfsfreie Werthe für  $\bar{N}$  auf experimentellem Wege ermittelt werden.

zu vernachlässigen wäre. Deren magnetisches Moment ist daher nicht völlig unabhängig vom Querschnitt, nimmt aber immerhin nur langsam ab, wenn dieser verringert wird (vergl. § 6).

Da das Volum der Volleylinder bei Hrn. Grotrian im Mittel nahe 93,3 ccm betrug, folgt ferner aus Gleichung (1) und (3), dass für dieselben zufällig  $\bar{N} = 1$  war. Dieser Werth stimmt gut überein mit demjenigen, welchen ich aus meiner oben citirten Tabelle durch graphische Interpolation zwischen  $m = 0$  und  $m = 5$  für  $m = 3,31$  ermitteln konnte. Es ergibt sich ferner in derselben Weise  $\bar{N} = 1,08$  für  $m = \pi$ , ein Werth, der weiter unten zur Verwendung gelangen soll.

§ 3. Untersuchen wir nun, inwiefern obige Voraussetzungen (Satz II) für zunächst dünnwandig gedachte Hohlcyylinder von gegebenen äusseren Dimensionen zutreffen; diese Untersuchung lässt sich ganz analog der von mir (l. c. p. 496) für dünne Volleylinder mitgetheilten durchführen; weiterer Einzelheiten wegen sei auf diese hingewiesen.

Wir beschränken uns auf geringe Sättigungsgrade; bei einem bestimmten Mittelwerth  $\bar{S}$  der Magnetisirung denken wir uns, dass die Wandung durch weiteres Ausbohren verdünnt werde; die „magnetische Stärke“ ( $\bar{S}$ ) verringert sich dann proportional dem Querschnitt  $S$  des ringförmigen Profils. Machen wir ferner die — zumal bei geringer Wanddicke wohl gerechtfertigte — Voraussetzung, dass die relative „lineare Vertheilung“ der Magnetisirung sich bei der Verdünnung der Wand nicht erheblich ändere; dann wird die „Lineardensität“ der auf den schmalen flachringförmigen Enden und auf den benachbarten Theilen der Mantelflächen vertheilten fictiven Fluida merklich proportional der magnetischen Stärke, d. h. dem Querschnitt. Dasselbe gilt dann für die durch deren Fernwirkung bedingte selbstentmagnetisirende Intensität in jedem Punkte im Innern, also ebenfalls für ihren Mittelwerth, und schliesslich der vorausgesetzten Constanz der Magnetisirung halber auch für den mittleren Entmagnetisirungsfactor. Da letzterer ausserdem recht beträchtliche Werthe erreicht (vgl. Tab. 1), so sind beide Voraussetzungen des Satzes II erfüllt. Es muss demnach das Moment dünnwandiger Hohlcyylinder in der That *cet. par.* unabhängig von ihrem Querschnitt sein, sofern die Sättigung ausgeschlossen ist.

§ 4. Hierdurch wird das anfangs sub 2) erwähnte, von Hrn. Grottrian mit dünnwandigen Hohlcyllindern — deren Wanddicke bis zu 9 Proc. des äusseren Durchmessers betrug — erhaltene Resultat erklärlich. Dagegen lässt sich das sub 1) angeführte Ergebniss, dass nämlich das Moment des dickwandigsten der untersuchten Hohlcyllinder sogar demjenigen des Volleylinders merklich gleichzusetzen ist, theoretisch wohl kaum in einwurfsfreier Weise herleiten. Es ist daher als empirisch gegeben zu betrachten und lässt sich wie folgt verwerthen.

Erstens ergibt sich daraus ohne weiteres, dass das Moment der zwischenliegenden dickwandigen Hohlcyllinder, für die  $0,287 < d < 1,655$  cm ist, *et. par.* ebenfalls merklich den gleichen Werth aufweisen wird. Hieraus lässt sich dann schliessen, dass der Entmagnetisirungsfactor eines Hohlcyllinders über das ganze Bereich der möglichen Wanddicken ( $0 < d < a/2$ ) mit grosser Annäherung proportional seinem Querschnitt ist.

Unterscheiden wir nun die auf äusserlich gleich dimensionirte Hohl- oder Volleylinder bezüglichlichen Grössen durch die Indices  $H$  bzw.  $V$ , so lässt sich mittelst obiger Beziehung der unbekannte Werth von  $\bar{N}_H$  aus dem bekannten von  $\bar{N}_V$  offenbar durch folgende einfache Gleichung herleiten:

$$(4) \quad \bar{N}_H = \frac{S_H}{S_V} \bar{N}_V.$$

Wenn man die Ausdrücke für  $S_H$  und  $S_V$  einsetzt, so wird

$$(5) \quad \bar{N}_H = 4 \bar{N}_V \frac{d}{a} \left(1 - \frac{d}{a}\right),$$

oder bei sehr geringer Wanddicke näherungsweise:

$$(5a) \quad \bar{N}_H = \frac{4 d \bar{N}_V}{a}.$$

§ 5. Zur besseren Veranschaulichung der vorhergehenden Entwicklungen habe ich die Curven

$$\mathfrak{M} = \text{funct. } (\oint).$$

für einen concreten Fall entworfen. Dabei ist eine kürzlich von Hrn. H. Lehmann <sup>1)</sup> mitgetheilte Normalcurve für weiches schwedisches Eisen zu Grunde gelegt; indessen kommt es, wie

1) H. Lehmann, Wied. Ann. 48. p. 406. 1893.



gesagt, in den anfänglichen Stadien der Curven auf die specifischen Eigenschaften des Materials kaum an. Es wurden behufs bequemerer Rechnung folgende, den oben angegebenen Grottrian'schen naheliegende, abgerundete Dimensionen gewählt:

*Hohlcyylinder*:  $L = 10$  cm;  $a = 3,18$  cm; daher  $m = L/a = \pi$  und der Umfang  $\pi a = L = 10$  cm; die Werthe von  $\bar{N}_H$  wurden für vier Wanddicken ( $d = 0,30, 0,20, 0,10, 0,05$  cm) nach Gleichung (5) berechnet und in Tab. 1 verzeichnet. Mittels dieser wurden dann die entsprechenden vier punktirten Curven der Fig. 10 (Taf. VI) erhalten.

*Volleycylinder*: Des besseren Vergleiches halber sind in Tab. 1 auch die Entmagnetisirungsfactoren  $\bar{N}_V$  für vier dünnere Volleycylinder angeführt, die bei derselben Länge die gleiche abnehmende Reihe der Querschnitte — und daher der Volume — aufweisen, wie die vier Hohlcyylinder. Jene Factoren wurden aus dem Dimensionsverhältniss  $m = L/a_V$  in der in § 2 angegebenen Weise hergeleitet; die Beziehung  $\mathfrak{M} = \text{funct.}(\bar{N}_e)$  ist hier durch die voll ausgezogenen Linien der Fig. 10 dargestellt.

Tabelle 1.  
Cylindrlänge  $L = 10$  cm.

Nr.	Hohl: $a = 3,18$ cm; $m = \pi$			Volleycylinder			
	$d$	$S_H$	$\bar{N}_H$	$S_V$	$a_V$	$m$	$\bar{N}_V$
I voll	1,59	7,95	1,080	7,95	3,18	$\pi$	1,080
II	0,30	2,72	0,370	2,72	1,86	5,37	0,514
III	0,20	1,87	0,255	1,87	1,55	6,45	0,403
IV	0,10	0,97	0,132	0,97	1,11	9,01	0,249
V	0,05	0,49	0,067	0,49	0,79	12,66	0,154

§ 6. Vergleicht man nun erstens jede der vier punktirten Curven mit der dem ursprünglichen Volleycylinder entsprechenden fast geraden Linie I, so sieht man, dass sie in der That anfangs kaum von ihr abweicht. Erst bei höheren Sättigungsgraden biegt sie sich allmählich von ihr hinweg; und zwar wird eine bestimmte Abscissendifferenz bei einer Ordinate, d. h. bei einem Moment, welches dem Volum des Hohlcyinders proportional ist — also bei einer bestimmten Magnetisirung — erreicht. Letztere und der Werth der gedachten Abscissendifferenz sind entsprechende Coordinaten der *normalen* Magne-

tisirungscurve<sup>1)</sup>, wie sich aus der Art der Erzeugung der Curven durch Scheerung leicht folgern lässt. Eine analoge, jedoch hiermit nicht identische Zahlenbeziehung hat Hr. Grotrian (l. c. p. 738) aus seinem Beobachtungsmaterial hergeleitet. Ueberhaupt ist der Charakter des Curvenbildes ganz ähnlich demjenigen der Fig. 13 bei Hrn. Grotrian.

Was zweitens die ausgezogenen Curven für die Vollcylinder betrifft, so weichen diese von vorneherein mehr von der Geraden 1 ab; bei zunehmendem Sättigungsgrade nähern sie sich dagegen, ebenso wie die Curven für die Hohlcyylinder vom gleichen Querschnitt, je einer und derselben Asymptote parallel der Abscissenaxe, wie es offenbar der Fall sein muss.

In Fig. 10 ist ausserdem für ein bestimmtes Spulenfeld ( $\mathfrak{H}_e = 200$  C. G. S.) das Moment der Hohl- und Vollcylinder als Function ihres Querschnitts<sup>2)</sup> dargestellt. Aus der punktirten Curve  $\overline{HH}$  geht hervor wie bei den Hohlcyindern das Moment bei zunehmender Wanddicke zuerst rasch — ungefähr proportional dem Querschnitt — ansteigt, bis dieser etwa 1 qcm beträgt, entsprechend der bis dahin herrschenden Sättigung. Nach einer Uebergangsbiegung nimmt dagegen das Moment im Bereiche  $2 < s < 7,95$  qcm kaum noch merklich zu, wie es dem ungesättigten Zustand nach dem Vorigen entspricht. Die ausgezogene Curve  $\overline{VV}$  für Vollcylinder zeigt jene Eigenschaften in weniger ausgeprägtem Maasse (vgl. § 2), entfernt sich aber immerhin noch bedeutend von der strich-punktirten Geraden  $\overline{GG}$ , welche eine beständige Proportionalität des Moments mit dem Querschnitt darstellen würde.

§ 7. Aus diesem Verhalten der Vollcylinder zu schliessen, dass deren centrale Fasern in vorwiegenderem Maasse magnetisirt werden, wäre offenbar ungerechtfertigt; es handelt sich eben nur um den bekannten Einfluss der Gestalt, welcher bei dickeren Cylindern denjenigen des Materials weit übertrifft.

1) Diese Beziehung ist, wie alle mitgetheilten Entwicklungen, streng genommen nur eine angenäherte; durch Vergleich der Fig. 10 mit der Normalcurve  $gg$  von Hrn. H. Lehmann (l. c. Fig. 1) lässt sie sich graphisch bestätigen. Die Aenderung der Entmagnetisirungsfactoren bei hohen Sättigungsgraden wurde hier nicht berücksichtigt.

2) Dabei ist dieser an dem besonderen Hilfsabscissenmaassstab bei der Ordinate 16 000 abzulesen.

Ebensowenig vermag ich nach alledem den diametral entgegengesetzten Schlüssen von Hrn. Grottrian beizupflichten, welche er aus dem Verhalten kurzer Hohlcyylinder zieht.

Falls die Eisenrohre dagegen zu geschlossenen Hohlringen gebogen würden und sich dann bei dem üblichen ballistischen Verfahren *et. par.* keine Proportionalität des Galvanometerausschlags — und damit der „magnetischen Leitfähigkeit“ — mit dem Querschnitt ergäbe, müsste man freilich eine ungleichförmige Vertheilung der Magnetisirung in einem oder dem anderen Sinne annehmen.<sup>1)</sup> Ein solcher Befund dürfte aber beim heutigen Stande unserer Erfahrungen, solange das Gegenheil nicht nachgewiesen ist, zum mindesten als unwahrscheinlich betrachtet werden, wenigstens so weit es sich um stationäre magnetische Zustände handelt. Dass bei rasch variirender Magnetisirung die äussere Rinde eines massiven Eisenkerns eine erhebliche Schirmwirkung auf das Innere ausübt, beruht bekanntlich auf der Wirkung der inducirten Foucault-Ströme, die sich durch passende Zertheilung beliebig einschränken lässt.

Was schliesslich die von Hrn. Grottrian angeführte Dynamomaschine Thomson-Houston'scher Construction betrifft, so ist der Querschnitt ihrer hohlen Electromagnete immer noch reichlich bemessen im Vergleich zum Gesamtquerschnitt der Eisenstangen, welche den magnetischen Kreis schliessen. Ferner überwiegt bekanntlich im allgemeinen der magnetische Widerstand der kupfernen Armaturleiter und des Luftspielraumes derart, dass ein Beschweren der Maschine durch Ausfüllen der Hohlräume in diesem Falle vielleicht keinen entsprechenden Nutzen bringen würde.

Berlin, Physikal. Inst. der Univ., Weihnachten 1893.

1) Vergl. ferner Bosanquet, *Phil. Mag.* (5) **19**. p. 81. 1885; Ledue, *Journ. de Phys.* (2) **6**. p. 239. 1887 und *La Lumière électrique*, 28. p. 520. 1888; Silv. Thompson (*The Electromagnet*, 2. Aufl. p. 86, 180 ff., London 1892) erklärt die oben erwähnten Ergebnisse v. Feilitzsch's bereits durch den in allen Fällen angenähert gleichen, überwiegenden magnetischen Luftwiderstand; ein von mir (*l. c.* p. 489) hergeleiteter Satz verräth aber Beziehungen zwischen dem Widerstand des äusseren Interferricums und der inneren Entmagnetisirung; letztere lässt sich bei Cylindern leichter rechnerisch verfolgen als jener, weswegen ich sie im Texte zur Erklärung der Grottrian'schen Ergebnisse herangezogen habe.

## 9. *Ringelectromagnet zur Erzeugung intensiver Felder; von H. du Bois.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 11—13.)

§ 1. *Einleitung.* Für die Experimentalphysik ist das Problem der Erzeugung intensiver magnetischer Felder von erheblichem Interesse; viele Erscheinungen dürften sich überhaupt nur innerhalb der intensivsten Felder erfolgreich weiter untersuchen lassen. Ich erinnere z. B. an das Hall'sche Phänomen und die verwandten Vorgänge, an die magneto-electrischen Widerstandsänderungen, an die magneto-optischen Erscheinungen, namentlich aber an das ausgedehnte Gebiet des Dia- resp. des Paramagnetismus der Materie im allgemeinen, welches zum Theil noch völlig brach liegt.

Trotzdem ist die Frage der rationellen Construction der dem erwähnten Zwecke dienenden besonderen Electromagnete bisher kaum beachtet worden. Die üblichen Formen derselben sind auf vorwiegend empirischem Wege entstanden; am meisten verbreitet dürfte die bekannte Ruhmkorff'sche Construction sein, deren Anordnung wohl die günstigste und bequemste der bisher angegebenen ist; indessen geht aus den bezüglichen Literaturangaben hervor, dass Felder über 28000—30000 C.G.S. bisher nicht erhalten worden sind. An und für sich schien mir die Möglichkeit der Erzeugung noch intensiverer Felder von vorneherein nicht ausgeschlossen, namentlich mit Rücksicht auf die weiterhin zu erwähnende Theorie Stefan's. Ich habe daher die Construction eines Electromagnets zur Erreichung dieses Zweckes in Angriff genommen und mich dabei durch folgende Erwägungen leiten lassen.<sup>1)</sup>

1) Die zu erörternden constructiven Grundsätze habe ich auf dem Electrotechnikercongress zu Frankfurt a. M. Sept. 1891 (Ber. Verh. Sect. Sitz. p. 76; the Electrician 27. p. 634. 1891) kurz angedeutet. Nach meinen Detailzeichnungen wurde darauf unter Leitung des Hrn. Oberingenieur Goerges von der Firma Siemens und Halske ein Electromagnet gebaut; dieselbe hat sich eventuell zur Herstellung weiterer Exemplare bereit erklärt. Der Apparat wurde der physik. Gesellschaft zu Berlin am 17. Juni 1892 vorgeführt und die damit gemachten Erfahrungen ihr am 2. März 1894 mitgetheilt.

§ 2. *Grundsätze für die Construction.* Vor allem kommt es auf die Erzeugung eines möglichst hohen Werthes des Inductionsflusses an, welcher dann durch „Einschnürung“ mittelst passend geformter Polschuhe concentrirt wird. Der magnetische Widerstand, der sich namentlich mit Rücksicht auf den unvermeidlichen Luftraum zwischen derartigen Polschuhen nicht unter eine bestimmte Grenze herabmindern lässt, ist daher durch eine möglichst grosse Anzahl „Ampèrewindungen“ zu überwinden. Für die Unterbringung der erforderlichen Bewickelung kann der ganze Umfang des magnetischen Kreises verwendet werden, wobei es auf die Art der Vertheilung der Windungen längs desselben nur wenig ankommt (vgl. indessen § 7).

Bei der vorliegenden Frage kommt es der Natur der Sache nach auf das Sättigungsstadium der Magnetisirung an; infolgedessen werden die mehr oder weniger bekannten Constructionsbedingungen für andere electromagnetische Vorrichtungen hier dementsprechend theilweise zu modificiren sein. Mit diesem Vorbehalt sind z. B. die Regeln für den Bau der Feldmagnetgerüste von Dynamomaschinen auch in unserem Falle maassgebend; auf Oekonomie, Betriebssicherheit, Reparaturfähigkeit und dergl. kann hier weniger Gewicht gelegt werden.

Aus der Theorie des magnetischen Kreises<sup>1)</sup> folgt, dass im Falle der Sättigung das Spulenfeld die Tendenz zeigen wird, schliesslich die Vertheilung der übrigen magnetischen Vektoren völlig zu richten und zu beherrschen. Daher ist die Bewickelung so anzuordnen, dass sie an und für sich an jeder Stelle, namentlich aber zwischen den Polschuhen, schon ein Feld in der gewünschten Richtung, d. h. tangential zur „Leitcurve“ des magnetischen Kreises, erzeugen würde. Bei einer solchen Anordnung wird, der erwähnten Theorie gemäss, die Streuung bei zunehmender Sättigung schliesslich abnehmen (vgl. § 7) und die dadurch gewonnenen Inductionsrohre werden nutzbar gemacht. Was die dem Ferromagneticum zu verleihende Gestalt anbelangt, so wird offenbar den erwähnten theoretischen Vorbedingungen am besten durch einen radial

1) Vgl. du Bois, Wied. Ann. 46. p. 491. 1892, magn. Kreise, Kap. IV—VI, Berlin 1894; H. Lehmann, Wied. Ann. 48. p. 406. 1893.

geschlitzten Ring genügt. Ich schreite nun zunächst zur Beschreibung des Electromagnets, und werde darauf einige damit angestellten Versuche besprechen.

§ 3. *Beschreibung des Electromagnets.* Da bei Anwendung geeigneter technischer Hilfsmittel die Herstellung eines schweren Eisenringes weder umständlicher noch kostspieliger ist, als das Zusammenfügen eines Gerüstes aus mehreren Theilen, so wurde erstere Form gewählt. Fig. 11 (Taf. VI) stellt den Electromagnet in  $\frac{1}{16}$  der natürlichen Grösse dar; der Ring ist bei  $S$  tangential zum inneren Kreise durchschnitten; an dieser Stelle ist eine horizontale Schlittenführung angebracht, welche den rechten Theil des Ringes gegen den linken mittels einer Kurbel  $G$  zu verschieben, mithin den oberen Zwischenraum  $Z$  bequem auf eine beliebige Weite einzustellen gestattet.

Um einem Durchbiegen infolge der erheblichen magnetischen Zugkraft vorzubeugen, ist ein Messinghalter  $M_1 D M_2$ , welcher mittelst der Schraube der jeweiligen lichten Weite des Zwischenraumes angepasst wird, angebracht. Bei Benutzung flacher, durch einen engen Schlitz getrennter Polschuhe erreicht die Zugkraft indessen so hohe Werthe (mehr als 1000 kg-Gewicht), dass nur directe Metallzwischenlagen ihr zu widerstehen im Stande sind; zu diesem Zwecke ist eine Anzahl passend geformter, verschieden dicker Messingplättchen — nach Art eines Gewichtssatzes — dem Electromagnet beigegeben. Das Profil der Schiene  $D$  bildet ein gleichseitiges Dreieck; sie kann zugleich als Führung für den üblichen Universalschlitten benutzt werden. Die Bohrungen  $L_1$  und  $L_2$  in der Richtung der Axe des Feldes gestatten gegebenenfalls magnetooptische Beobachtungen, werden aber für gewöhnlich mittelst der losen Eisenkerne  $K_1$  und  $K_2$  ausgefüllt.

Der Ring ruht auf zwei Rothgusslagern, welche ihrerseits von einem dreifüssigen Holzgestell  $F_1 F_2 F_3$  unterstützt werden; dieses ist in der üblichen Weise mit Rollen  $R_1, R_2, R_3$  und Stellschrauben  $E_1, E_2, E_3$  versehen; das gesammte Bruttogewicht beträgt 270 kg. Der Tisch  $TT$  dient zum Aufstellen von Hilfsapparaten; soll die Axe des Feldes vertical gestellt werden, wie es für manche Versuche erwünscht sein kann, so wird er abgenommen. Statt  $\overline{BB}$  ist dann  $\overline{B'B}$  als Fussboden zu betrachten, auf den der Ring, etwa unter Zwischenlage



eines Kissens, aufgelegt wird; eingestellt wird dann mittels zweier Hilfsstellschrauben  $E_1'$  und  $E_2'$ .<sup>1)</sup>

§ 4. Die Bewickelung des Electromagnets ist der zu benutzenden Stromquelle anzupassen. Im vorliegenden Falle stand mir ein Strom bis zu 50 Amp. unter 108 Volt Potentialdifferenz aus dem städtischen Leitungsnetz zur Verfügung, wonach ich mich bei dem Entwurf der Bewickelung richtete. Demnach erhielt jede, einen Ringsector von  $20^\circ$  umfassende Spule 200 Windungen und hat in warmem Zustande etwa 0,2 Ohm Widerstand. Die 12 Spulen bedecken daher  $240^\circ$ , d. h.  $\frac{2}{3}$  des Umfanges; werden sie hintereinander geschaltet, so erzeugt die Potentialdifferenz 108 Volt einen Strom von 45 Amp. Dieser entspricht einer „magnetomotorischen Kraft“ von 108 000 Ampèrewindungen oder 136 000 C. G. S.-Einheiten; die Division letzterer Zahl durch den Umfang  $L = 157$  cm ergibt eine mittlere Intensität des Spulenfeldes von 860 C. G. S. Hiervon werden nur 380 C. G. S. zur eigentlichen Inducirung angewandt; bei dem benutzten schwedischen, sehr weichen und nach der Bearbeitung sorgfältig ausgeglühten Eisen<sup>2)</sup> beträgt der hiermit erzeugte Magnetisirungswerth 1600 C. G. S.; der Ueberschuss an Intensität ( $860 - 380 = 480$  C. G. S.) dient nur zur Aufhebung der selbstentmagnetisirenden Wirkung. Obiger Stromstärke entspricht ferner eine maximale Leistung von

$$45 \times 108 = 4860 \text{ Watt} = 6,5 \text{ Pferdestärke},$$

welche die Spulen allerdings nur auf kurze Zeit ohne allzu erhebliche Temperaturerhöhung zu absorbiren vermögen.

Bei geschlossenem magnetischem Kreise beträgt der berechnete höchste Werth des Selbst-Inductionscoefficients 180 Henry ( $10^9$  cm); derjenige der „Relaxationsdauer“ 75"; die Mittelwerthe dieser bei weichem Eisen sehr variablen Grössen sind freilich weit geringere; immerhin dauerte es z. B. 74" [17"; 10"] ehe ein Strom, dessen Stationärwerth 0,2 [1;2] Amp. betrug,

1) Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass in Fig. 11  $F_1$ ,  $R_1$ ,  $E_1$  und  $E_1'$  vor der Bildebene liegend gedacht sind.

2) Es wurde dieselbe Eisensorte benutzt, aus der auch der von Hrn. H. Lehmann (Wied. Ann. 48. p. 410. 1893) seinerzeit untersuchte Ring bestand und deren normale Magnetisirungscurve er angiebt (l. c. Taf. IV Fig. 1 gg).



90 Proc. desselben erreichte; ballistische Versuche waren daher ganz ausgeschlossen. Wegen der damit verbundenen Gefährdung der Isolation wurde der Strom niemals plötzlich, sondern immer nur allmählich mittels eines „Kohlenausschalters“ unterbrochen, bezw. commutirt.

§ 5. *Untersuchungsmethode.* Zum Electromagnet gehört eine Anzahl „Flachpole“, wie  $P_1$  in Fig. 11; werden solche zu beiden Seiten eingeschraubt, so bildet der Apparat — abgesehen von der durch die Schlittenführung  $S$  bedingten Unregelmässigkeit — einen radial geschlitzten Ring mit bequem verstellbarer Schlitzweite. Ich habe einige Messungen angestellt, um meine auf diesen Fall bezügliche Theorie (l. c. p. 493) zu controliren, und zwar nach einer ganz anderen Methode, als der von Hrn. H. Lehmann l. c. befolgten.<sup>1)</sup>

Zunächst konnte aus der gemessenen Stromstärke  $I'$  (in Ampère) die mittlere Intensität des Spulenfeldes berechnet werden; es ist bei Benutzung sämtlicher 12 Spulen<sup>2)</sup>:

$$\mathfrak{S}_e = \frac{4 \pi n I'}{10 L} = 19,2 I'.$$

Sodann wurde die totale magnetische Potentialdifferenz  $\Delta T$ , zwischen den mit engen Bohrungen versehenen Flachpolen in folgender Weise bestimmt. Die Oeffnungen wurden mit Deckgläschen verkittet; dann wurde um den unteren Theil der Polschuhe ein wasserdichtes Tuchstück angebracht und in den so gebildeten Trog Wasser gegossen. In letzterem wurde nun die Drehung  $\varepsilon$  der Polarisationsebene des Natronlichtes bestimmt; dividirt man diese durch die Verdet'sche Constante des Wassers<sup>3)</sup>, so erhält man ohne weiteres  $\Delta T$ . Wird hier-

1) Soweit mir bekannt, liegen bisher folgende Messungen an Electromagneten vor, welche jedoch nach anderen Gesichtspunkten und Methoden angestellt worden sind: Stenger, Wied. Ann. **35**. p. 333. 1888; Leduc, Journ. de Phys. (2) **6**. p. 238. 1887, Lum. électr. **28**. p. 512. 1888; Czermak u. Hausmaninger, Wien. Ber. **98**. 2. Abth. p. 1142. 1889.

2) Es bedeutet im Folgenden:  $r_1$ , mittlerer Ringradius (= 25 cm);  $L$ , Umfang (=  $2 \pi r_1 = 157$  cm);  $r_2$ , Radius des Ringquerschnittes (= 5 cm);  $d$ , Schlitzweite oder Polflächendistanz;  $n$ , Windungszahl (= 2400);  $I'$ , Strom (in Ampère);  $T$ , magnetisches Potential;  $\mathfrak{S}$ , magnetische Intensität;  $\mathfrak{Z}$ , Magnetisirung;  $\nu$ , Streuungscoefficient;  $n = 1/\nu$ , Functionszeichen;  $\varepsilon$ , Drehung der Polarisationsebene;  $\omega$ , Verdet'sche Constante.

3) Arons, Wied. Ann. **24**. p. 182. 1885. — Die Drehung in den dünnen Deckgläschen ist derjenigen in Wasser *et. par.* merklich gleich.

von der geringe, von der directen Spulenwirkung herrührende Antheil  $\Delta T_e = \mathfrak{S}_e d$  subtrahirt, so bleibt die „selbsterzeugte“ Potentialdifferenz  $\Delta T_i$  übrig. In dieser Weise sind die in Tab. 1 zusammengestellten Werthe erhalten.

Tabelle 1.

Nr.	$d$	$\frac{d}{r_2}$	$l'$	$\mathfrak{S}_e$	$\varepsilon$	$\Delta T_e$	$\Delta T_i$
I	1,13	0,226	2,7	52	76'	5850	5790
			4,8	92	104'	8030	7930
			7,3	140	120'	9280	9130
			12,5	240	136'	10440	10180
			24,6	472	158'	12160	11650
			35,0	671	167'	12850	12120
			42,2	810	171'	13170	12290
II	2,00	0,400	2,9	55	95'	7300	7190
			8,3	160	154'	11850	11530
			15,7	300	185'	14200	13600
			22,2	425	199'	15320	14470
			30,2	580	216'	16600	15440
			41,8	800	232'	17800	16200

Andererseits ergibt die erwähnte Theorie (l. c. Gleichung (10) p. 495)

$$(1) \quad \Delta T_i = {}^E T_i = \frac{4\pi \mathfrak{S} d}{\nu} = 4\pi \mathfrak{S} n d.$$

Es wurden die Versuche angestellt: I. für  $d = 1,13$  cm; II. für  $d = 2,00$  cm, entsprechend  $d/r_2 = 0,226$ , bez.  $0,400$ , d. h. zwei Werthe, die auch in Hrn. Lehmann's Tab. VII l. c. p. 440 vorkommen. Es konnten daher die entsprechenden Curven (4) und (5) seiner Fig. 2 benutzt werden, welche die bei den untersuchten Schlitzweiten schon sehr erheblichen Werthe des Streuungscoefficienten als Function von  $\mathfrak{S}$  darstellen; allerdings nur soweit seine Beobachtungen reichen und die Reciprocität von  $\nu$  und  $n$  genügend nahe zutrifft, d. h. etwa bis zum Werthe  $\mathfrak{S} = 1400$  C. G. S. Unter Zugrundelegung meiner Formel für den Entmagnetisirungsfactor (l. c. Gleichung (11)):

$$(2) \quad \bar{N} = \frac{2d}{\nu \left( r_1 - \frac{d}{2\pi} \right)} = \frac{2d n}{r_1 - \frac{d}{2\pi}}$$

konnten nun in der bekannten Weise die Magnetisirungscurven

für die beiden untersuchten Schlitzweiten erhalten werden und daraus nach obiger Gleichung (1) die Curven, welche theoretisch  $\Delta T_i$  als Function von  $\xi_e$  darstellen. Diese sind in Fig. 12 punktirt dargestellt. Ausserdem sind die bis zum Felde  $\xi_e = 500$  C.G.S. beobachteten Werthe von  $\Delta T_i$  aus Tab. 1 eingetragen und die einzelnen Punkte durch Geraden verbunden.

§. 6. *Vergleich der Versuchsergebnisse mit der Theorie.* Wie aus Fig. 12 hervorgeht, ist die Uebereinstimmung eine befriedigende. Die theoretischen Curven konnten, wie oben bemerkt, nur bis etwa  $\bar{\xi} = 1400$  C.G.S. berechnet werden, während die Sättigung bei den Versuchen weiter getrieben wurde; dass die beobachteten Werthe etwas unterhalb der Curven liegen, dürfte seinen Grund in der gewissermaassen negativen Wirkung der engen Bohrungen haben, deren Durchmesser indessen bei den beschriebenen Versuchen ein sehr geringer war im Vergleich zur Schlitzweite (vgl. § 10). Wie ersichtlich fallen die Curven I und II anfänglich zusammen; dies dürfte dadurch zu erklären sein, dass dann der magnetische Luftwiderstand so gross ist im Vergleich zum übrigen Widerstand, dass die ganze magnetomotorische Kraft wesentlich zu seiner Ueberwindung dient; mithin ist für einen gegebenen Werth derselben die Potentialzunahme im Schlitz ihr merklich gleich, unabhängig von der Schlitzweite, sofern diese keine allzu geringe ist. Durch jene Grösse  $T_i$  ist das Verhalten des Apparats mit Flachpolen charakterisirt; die mittlere selbst-erzeugte Intensität im Interferricum findet man indem man sie durch die Schlitzweite dividirt. Letzterer Vector ist daher nach dem Vorigen etwa bis zur halben Sättigung umgekehrt proportional der Schlitzweite: freilich wird er für unendlich geringe Werthe derselben nicht etwa unendlich gross, weil dann obige Beziehung nicht mehr gilt; vielmehr ist seine obere Grenze der praktisch erreichbare Maximalwerth von  $4\pi\bar{\xi}$ , d. h. ungefähr 20000 C.G.S. Dem erwähnten Vector ist die Intensität des Spulenfeldes hinzuzufügen, um die gesamte verfügbare Feldintensität zu erhalten.

§ 7. *Untersuchung der Streuung.* Um einen Ueberblick über die Streuung des Electromagnets zu erhalten, war dieser in „zweiter Hauptlage“ 2 m von einer Busssole aufgestellt; ihre Ablenkungen ergaben ein ungefähres Maass für den absoluten

Streuungsbetrag in ihrer Nähe. Letzterer nahm nun erstens mit der Schlitzweite zu, wie zu erwarten; zweitens stieg er bei wachsendem Magnetisirungsstrom von Null rasch bis zu einem Maximum (für Schlitz I ungefähr 0,1 C.G.S.) an, welches bereits bei etwa 3 Ampère erreicht wurde, und nahm dann allmählich ab bis er bei 45 Ampère nur noch ein Fünftel bis ein Drittel — je nach der Schlitzweite — jenes Werthes betrug.<sup>1)</sup>

An diesem, aus der Theorie des magnetischen Kreises vorhergesagten (§ 2) Verhalten haben, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte, die beiden „Polspulen“ 1 und 2 (Fig. 11) einen vorwiegenden Antheil. Sie erfüllen also in der That die ihnen zugedachte Aufgabe den Inductionsfluss gewissermaassen zusammen zu halten und seine sonst verlorenen, zerstreuten Antheile nutzbar zu machen. Dagegen habe ich durch Ein- und Ausschalten der übrigen Spulen 3—12 gefunden, dass diese vorwiegend den Zweck erfüllen Ampèrewindungen, d. h. magnetomotorische Kraft, beizusteuern und in dieser Hinsicht sämmtlich merklich gleichwerthig sind.

Der grösste Antheil des zerstreuten Inductionsflusses wird sich auf die nähere Umgebung des Schlitzes beschränken. Bei Anwendung der üblichen „Tellerpole“ (wie  $P_1$  in Fig. 11) wird man daher noch einen erheblichen Theil desselben nutzbar machen.

§ 8. *Versuche mit Kegelstutzpolen.* Was nun den Hauptzweck des Apparates, die Erzeugung möglichst intensiver Felder, betrifft so haben bekanntlich Stefan sowie fast gleichzeitig Ewing und Low<sup>2)</sup> eine Theorie der Polschuhe entwickelt und u. a. übereinstimmend nachgewiesen, dass bei An-

1) Vgl. hierzu die Streuungsbestimmungen H. Lehmann's (l. c.). — Die weithin störende Fernwirkung wird gerade bei den stärksten Strömen eine relativ geringe, die jedenfalls bedeutend schwächer ist als diejenige grosser Electromagnete von weniger einfacher Gestalt. Diese Thatsache bildet einen nicht zu unterschätzenden Vorzug für den Gebrauch in grösseren Laboratorien.

2) Stefan, Wien. Ber. 97, 2. Abth. p. 176. 1888; Wied. Ann. 38. p. 440. 1889. Ewing und Low, Proc. Roy. Soc. 45. p. 40. 1889; Phil. Trans. 190 A p. 227—232. 1889. Siehe auch Czermak und Hausmaninger, l. c. p. 1147.

wendung von Kegelstutzpolen der günstigste Kegelwinkel — zwischen der Erzeugenden und der Axe —  $54^{\circ} 44'$  beträgt. Da indessen die jenen Rechnungen zu Grunde liegenden Annahmen nur im Falle der absoluten Sättigung, welche in den Polschuhen sicher nicht vollkommen erreicht wird, zulässig sind, habe ich es nicht für überflüssig gehalten zu untersuchen, inwiefern ihre Ergebnisse in Wirklichkeit zutreffen.

Es wurde dazu ein paar Kegelstutzpole immer weiter abgedreht, und bei mehreren, stufenweise abnehmenden Werthen des Kegelwinkels die Feldintensität gemessen. Ich bediente mich dazu der Quincke'schen Steighöhenmethode<sup>1)</sup>; es wurde ein U-Rohr benutzt, dessen sehr dünnwandiges „Steigrohr“ 2 mm lichte Weite hatte, sodass die abgestutzten Stirnflächen der Polschuhe einander fast bis auf diesen Abstand nahe gerückt werden konnten; das „Reservoirrohr“ befand sich in 20 cm Entfernung ausserhalb des Feldes. Das Gefäss war mit etwa  $\frac{1}{4}$  concentrirter Manganchlorürlösung gefüllt; die Steighöhe betrug bis zu 10 cm; geaicht war der Apparat in einem Felde, welches zuvor mittelst eines der im Anhang (§ 12) zu beschreibenden Etalongläser gemessen worden war; es wurde immer bei einer Zimmertemperatur von  $18^{\circ}$  beobachtet. Die Kuppe im Steigrohr wurde zwischen die Polflächen herauf gezogen und das ganze Gefäss der Höhe nach so regulirt, dass der Meniscus gerade noch in der Mitte des Feldes hängen blieb.

§ 9. *Maximalwerth der Feldintensität.* Der höchste Werth der Intensität wurde bei einem Kegelwinkel von rund  $60^{\circ}$  erhalten; da es sich um ein flaches Maximum handelt, kommt es praktisch nur darauf an, dass der Winkel etwa zwischen  $57^{\circ}$  und  $63^{\circ}$  liege. Je grösser übrigens der Kegelwinkel, desto mehr wird das Interferrikum und damit die entmagnetisirende Wirkung eingeschränkt, was mittelbar die Feldintensität erhöht; auf diesen Umstand haben übrigens schon Ewing und Low l. c. p. 231 aufmerksam gemacht und die Vermuthung ausgesprochen, dass ein Winkel von  $60^{\circ}$  günstiger sei als der ideale von  $54^{\circ} 44'$ , wie ich es experimentell bestätigt fand. Ich habe ferner gefunden, dass es keinen nennenswerthen Vor-

1) Quincke, Wied. Ann. 24. p. 374. 1885.

theil bringt die Polschuhe etwa concav auszdrehen; eine convexe Form kann offenbar nur nachtheilig sein; man hält sich daher am besten an die einfache gerade Kegelform. Was den beobachteten numerischen Werth der Feldintensität betrifft, so blieb dieser zwar um mehrere Tausend C.G.S. hinter dem von der oben erwähnten Theorie vorgeschriebenen zurück, übertraf aber doch die bisher beobachteten Werthe sehr erheblich. Es wurden bei Kegelstutzpolen von  $60^\circ$  folgende Werthe gemessen:

für  $a = 5 \text{ mm}$ : 36 800 C. G. S.

für  $a = 3 \text{ mm}$ : 38 000 C. G. S.

$a$  bedeutet den Durchmesser der kleinen abgestutzten Stirnflächen.

Die hohe Intensität des Feldes lässt sich der Natur der Sache nach nur auf Kosten seiner Ausdehnung erreichen; für viele Versuche dürfte indessen eine Ausdehnung von mehreren Millimeter genügen, bezw. müssen eben die Untersuchungsmethoden jener unabänderlichen Bedingung angepasst werden.

§ 10. *Schlussfolgerungen.* Verbindet man die Stirnflächen durch ein Stück dünnen Blumendraht, so würde dessen Magnetisirung den Werth  $\mathfrak{J} = 1750$  erreichen; bei der Intensität  $\mathfrak{J} = 38000$  entspricht dies einer Induction

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{J} + 4\pi\mathfrak{J} = 60\,000.$$

Nach der bekannten Formel Maxwell's ergibt dies im Eisen einen Longitudinalzug

$$\frac{\mathfrak{B}^2}{8\pi} = \frac{9}{2\pi} 10^8 \text{ Dyne pro qcm} = 144 \text{ kg-Gewicht pro qcm.}$$

Bei jener Feldintensität wird ferner (nach den Zahlenangaben von Hrn. Quincke a. a. O.) eine wässrige Eisenchloridlösung in einem verticalen Steigrohre um etwa 0,5 m steigend, eine Wasserkuppe um 5 mm fallen. Ferner würde der Widerstand eines Wismuthdrahts dabei voraussichtlich verdreifacht erscheinen.<sup>1)</sup>

Die Bohrlöcher, welche bei magnetooptischen Versuchen unvermeidlich sind, bedingen eine erhebliche Schwächung des Feldes, welche indessen geringer ist als aus der Stefan'schen

1) Diese Schätzung beruht auf Extrapolation. Versuche über die betreffende Frage werden im hiesigen Institut angestellt.



Theorie folgen würde, da gewissermaassen eine „innere Streuung“ von den Rändern der Oeffnungen nach der Axe zu stattfindet. Die mitgetheilten Thatsachen lassen sich schliesslich in folgender Behauptung zusammen fassen.

*Ein Ringelectromagnet von bequemer hantirbarer Grösse mit geraden Kegelstutzpolen von  $120^\circ$  Oeffnung gestattet die Erzeugung eines Feldes von rund 40 000 C. G. S. in einer Ausdehnung von mehreren mm.*

Dagegen dürfte es nur mit einem ganz unverhältnissmässigen Aufwand an Mitteln möglich sein, jenen Werth wesentlich zu überschreiten; es folgt das schon aus den theoretischen, wie gesagt der absoluten Sättigung entsprechenden Grenzwerten, in die nur der Logarithmus der Dicke des Ringes eingeht, während das Gewicht und die Kosten durch die dritte Potenz der Lineardimensionen bestimmt werden.

#### Anhang.

§ 11. *Magneto-optische Constanten Jenenser Gläser.* Nachdem es der Firma Schott und Genossen gelungen eine Reihe verhältnissmässig wohldefinirter und sicher reproducirbarer Gläser darzustellen, bietet es praktisches Interesse deren physikalische Constanten gelegentlich zu bestimmen. Ich gebe daher in Tab. 2 eine Zusammenstellung der Verdet'schen Constanten von 9 dieser Glassorten. Zur Messung wurden dieselben Glasplättchen benutzt, welche früher Hr. Rubens zur Bestimmung der Absorption im ultrarothern Spectralbereich gedient hatten<sup>1)</sup>. Die Drehungen wurden mittelst des im Vorigen beschriebenen Electromagnets für Natronlicht bestimmt und auf Wasser bezogen, sodass sich die Verdet'schen Constanten  $\omega$  daraus in absolutem Maasse (Minuten pro Einheitsabnahme des magnetischen Potentials) berechnen liessen.

In Tab. 2 enthält Spalte I die in den gedruckten Verzeichnissen angeführten „Schmelzungsnummern“, Spalte II die von Hr. Rubens a. a. O. angegeben „Fabricationsnummern“.

1) H. Rubens, Wied. Ann. 45. p. 235. 1892; dortselbst ist namentlich auch die Dispersion der ultrarothern Strahlung in Prismen aus den selben Gläsern bestimmt worden. Messungen ihrer Dielectricitätsconstanten sind im hiesigen Institut in Vorbereitung. Die specifischen Wärmen mehrerer Glassorten sind von Hr. Winkelmann bestimmt worden (Wied. Ann. 49. p. 401. 1893).



Die Gläser sind nach aufsteigenden Werthen des — von der Fabrik angegebenen — Brechungsindex  $n_D$  geordnet; wie ersichtlich nehmen die Verdet'schen Constanten  $\omega_D$  mit zwei Ausnahmen ebenfalls zu. Ueberdies sind in den ersten drei Zeilen die Constanten für Fluorit, Wasser und Schwefelkohlenstoff vergleichshalber angeführt.

Tabelle 2.  
Natronlicht. Temperatur 18°.

	Nummer		$n_D$	$\omega_D$
	I	II.		
1. Fluorit . . . . .	—	—	1,4340	0,0091
2. Wasser . . . . .	—	—	1,3331	0,0130
3. Schwefelkohlenstoff . . . . .	—	—	1,6295	0,0420
4. Boratcrown . . . . .	—	S. 204	1,51013	0,0163
5. Leichtes Barytsilicatercrown . . . . .	O. 60	O. 1092	1,51660	0,0190
6. Stark Disperg. Silicatercrown . . . . .	—	O. 1151	1,52017	0,0234
7. Mittleres Phosphatercrown . . . . .	S. 40	S. 179	1,56201	0,0161
8. Schweres Barytsilicatercrown . . . . .	O. 211	O. 1143	1,57412	0,0220
9. Gewöhnliches leichtes Flint . . . . .	O. 569	O. 451	1,57522	0,0317
10. Schweres Silicatflint . . . . .	O. 102	O. 469	1,64996	0,0442
11. Schweres Silicatflint . . . . .	O. 165	O. 500	1,75096	0,0608
12. Schwerstes Silicatflint . . . . .	S. 57	S. 163	1,89042	0,0888
13. Schweres Bleiborosilicatflint . . . . .	—	—	—	0,078 <sup>1)</sup>

§ 12. *Etalonglasplatten.* Bekanntlich liefert die Drehung des durch eine Glasplatte gehenden bzw. an ihrer versilberten Hinterfläche reflectirten Lichtes eine der bequemsten Methoden zur Bestimmung von Feldintensitäten. Wird eine solche Platte ein für allemal in einem Felde von bekannter Intensität geaicht, so stellt sie für alle Zeiten ein „Feldetalon“ dar, welches alle anderen an Einfachheit, Bequemlichkeit und Unveränderlichkeit übertrifft. Beim Gebrauch genau oder nahezu planparalleler Glasplatten bedingen indessen erfahrungsmässig bei durchgehendem Licht die innen zweimal reflectirten, bei dem an der Hinterfläche reflectirten Lichte dagegen die von der Vorderfläche direct zurückgeworfenen Strahlen eine Störung und eine Fehlerquelle; und zwar weil sie in ersterem Falle die dreifache Drehung, in letzterem überhaupt keine erleiden.

1) Nach den Angaben Faraday's Exp. Res. 3. §§ 2151, 2215 geschätzter Werth, der von demjenigen für S. 57 übertroffen wird.

Daher hat die Firma C. Zeiss auf meine Veranlassung schwach keilförmige Etalongläser aus schwerstem Silicatflint (S. 57) hergestellt, bei deren Gebrauch die störenden Reflexbilder im Gesichtsfelde des Analysatorfernrohres neben das Hauptbild geworfen und abgeblendet werden. Wenn das Polarisator-diaphragma, vom Objectiv jenes Fernrohrs aus gesehen, keine zu grosse Oeffnung aufweist, genügt ein Keilwinkel von etwa 15' bis 30'. Die Etalons werden zweckmässig mit schwarzem Lack (in Fig. 13 kreuzschraffirt) überzogen bis auf ein rechteckiges Fenster<sup>1)</sup> von etwa  $0,5 \times 1,0$  cm Oeffnung; dessen eine Hälfte *T* ist frei und dient zur Transmission des Lichtes; die andere *R* ist hinten versilbert und kann zur Reflexion benutzt werden. Letzteres Verfahren besitzt bekanntlich die doppelte Empfindlichkeit und lässt sich ausserdem in manchen Fällen bequemer anwenden, wofern Polarisator und Analysator für nahezu senkrecht reflectirtes Licht eingerichtet sind. Ein Etalonglas von etwa 1 mm Dicke eignet sich zur Messung von Feldern der Grössenordnung 1000 C. G. S., für schwächere Felder verwendet man entsprechend dickere Glasplatten.

Berlin, Physik. Inst. der Univ. 15. Januar 1894.

---

1) Innerhalb der Fenster sind dann die, durch die Keilform bedingten Dickenänderungen so gering, dass die gemessene mittlere Drehung *et. par.* immer gleich ausfällt.

10. *Ueber die Beziehung der Aequipotentiallinien  
und der magnetischen Kraftlinien; von*  
*L. Boltzmann.*

Aus den Sitzungsberichten der mathematisch-physikalischen Classe  
der k. bayer. Akad. d. Wiss. 1893. Bd. XXIII. Heft II.

Da eine Abhandlung im vorigen Octoberhefte dieser Annalen <sup>1)</sup> an den nachfolgenden Aufsatz unmittelbar anknüpft, der meine einzige Publication über die Beziehung von Stromlinien und Magnetkraftlinien ist, so ersuchte ich um dessen Abdruck an dieser Stelle.

§ 1. In vier Abhandlungen <sup>2)</sup> hat Hr. Prof. v. Lommel eine äusserst interessante Methode angegeben, die Aequipotentiallinien in durchströmten Platten sichtbar zu machen und meines Wissens auch zum ersten Male die wichtige Frage nach ihrer Beziehung zu den Magnetkraftlinien angeregt. Dass diese beiden Curvenscharen im Allgemeinen einen ähnlichen Verlauf nehmen, zeigt Hr. v. Lommel in folgender Weise: Die Aequipotentiallinien oder in durchströmten Körpern die Aequipotentialflächen stehen immer senkrecht zu den Stromlinien. Die magnetischen Kraftlinien umkreisen jeden Stromfaden in einer Fläche, die denselben senkrecht durchschneidet. An der Oberfläche eines Leiters wird die gesammte magnetische Kraft die Resultirende aller Magnetkraftlinien sein, die alle Stromfäden umkreisen. Da hierbei die in der unmittelbaren Nachbarschaft liegenden Stromfäden das meiste zur Summe beitragen und zu ihrer eigenen Richtung senkrechte Magnetkraftlinien liefern, so werden auch die resultirenden Magnetkraftlinien gewissermassen eine Tendenz haben an der Oberfläche senkrecht zu den Stromlinien zu stehen, also sich der Richtung der Durchschnittslinien der Aequipotentialflächen mit der Körperoberfläche anzuschliessen.

Da aber zu den Magnetkraftlinien auch die entfernten

1) E. v. Lommel, Wied. Ann. 50. p. 320. 1893.

2) Ausser l. c. Wied. Ann. 48. p. 462; 49. p. 539; 50. p. 316. 1893.

Stromfäden, über deren Richtung man im Allgemeinen nichts weiss, beitragen, so werden die resultirenden Magnetkraftlinien im Allgemeinen aus den Aequipotentialflächen heraustreten können. Nach Maxwell's Theorie wird freilich der magnetische Zustand in jedem Punkte nur durch die Zustände der unmittelbaren Umgebung bedingt; man könnte daher meinen, die Magnetkraftlinien müssten an jeder Stelle durch die unmittelbar benachbarten Stromfäden allein schon bestimmt sein. Allein das wäre ein Irrthum, da durch die unmittelbar benachbarten Stromfäden bloss eine Differentialgleichung für die Magnetkraft bestimmt ist, diese selbst aber noch von Grenzbedingungen abhängt, die für Magnetkraftlinien und Aequipotentialflächen ganz verschiedene sind.

Betrachten wir zuerst einen Punkt einer durchströmten Fläche: Die  $xy$ -Ebene sei Tangentialebene derselben im betrachteten Punkte, die  $x$ -Richtung sei die Stromrichtung. Für die Componenten  $\alpha, \beta, \gamma$  der magnetischen Induction, welche in unmagnetisirbaren Substanzen mit denen der magnetischen Kraft zusammenfallen, haben wir dann:

$$4\pi u = \frac{d\gamma}{dy} - \frac{d\beta}{dx}, \quad 4\pi v = \frac{d\alpha}{dx} - \frac{d\gamma}{dx}, \quad 4\pi w = \frac{d\beta}{dx} - \frac{d\alpha}{dy}.$$

$u$  ist die Stromdichte,  $v$  und  $w$  verschwinden. Da  $\alpha, \beta$  und  $\gamma$ , wenn die Platte dünn ist, in der  $z$ -Richtung viel rascher als in den darauf senkrechten variiren, so erhalten wir:

$$\beta_0 - \beta_1 = 4\pi \int u dz, \quad \alpha_0 = \alpha_1$$

wozu noch kommt

$$\gamma_0 = \gamma_1,$$

was aus der Gleichung

$$\frac{d(\mu\alpha)}{dx} + \frac{d(\mu\beta)}{dy} + \frac{d(\mu\gamma)}{dz} = 0$$

folgt, wo  $\mu$  die constant angenommene Magnetisirungszahl ist. Der Index Null bezieht sich dabei auf die eine, der Index 1 auf die andere Plattenseite. Bei jeder von Electricität durchströmten Fläche ist daher die Differenz der magnetischen Kraft auf der einen und anderen Seite endlich und senkrecht auf der Strömungsrichtung. Hätte man daher einen Nordpol auf der einen und einen gleich starken Südpol auf der anderen Seite fest verbunden, so dass sie miteinander längs der Fläche

beweglich wären, so würde die gesammte auf beide zusammenwirkende Kraft  $D$  überall senkrecht auf den Stromlinien sein. Addirt man hierzu noch die Kraft  $S$ , welche 2 gleich starke, gleich verbundene und gleich gelegene Nordpole erfahren würden, so erhält man die Kraft  $M = D + S$ , welche ein doppelt so starker nur auf der einen Seite befindlicher Pol erfährt. Die letztere Kraft ist daher immer senkrecht zu den Stromlinien, wenn die Kraft  $S$  es ist. Es folgt dies auch ohne Rechnung daraus, dass zu  $D$  nur die den Polen unmittelbar benachbarten Stromtheile beitragen, welche man als parallel in einer Ebene strömend betrachten kann.  $S$  könnte auch bezeichnet werden als die Kraft, welche an der betreffenden Stelle auf einen mitten in der Platte befindlichen Nordpol von doppelter Stärke wirkt. Ist die Platte eben, so ist  $S$  immer senkrecht auf der Platte, daher auch auf den Stromlinien und daher fallen auf der Oberfläche die Kraftlinien, d. h. die Linien, welche überall die Richtung der zur Platte parallelen Componente der magnetischen Kraft angeben, mit den Aequipotentiallinien zusammen. Natürlich stören auch Zuleitungsdrähte nicht, die in derselben Ebene liegen.

Hat man in einer Ebene einen Magnetpol und im Raume 2 Stromelemente, die vollkommen symmetrisch bezüglich dieser Ebene liegen, so steht die resultirende Kraft, die sie auf den Magnetpol ausüben, stets senkrecht auf dieser Ebene, wie man am besten sieht, wenn man diese Ebene als  $yz$ -Ebene wählt, darin die  $z$ -Axe durch den Magnetpol legt, die  $xy$ -Ebene aber durch beide Stromelemente und in deren Richtung legt, so dass beide zur  $y$ -Axe symmetrisch liegen. Ist die Stromrichtung der  $y$ - oder  $z$ -Richtung parallel, so hat die Magnetkraft die  $x$ -Richtung, ist die Stromrichtung der  $x$ -Richtung parallel, so ist die magnetische Kraft Null. Daraus folgt, dass, wenn die durchströmte Fläche an einer Stelle eben ist, an anderen aber sich in 2 zu dieser Ebene symmetrische Theile theilt, die auch symmetrisch durchflossen werden, in dem ebenen Theile die Kraft  $S$  immer senkrecht zu dessen Ebene ist und die magnetischen Kraftlinien nicht aufhören Aequipotentiallinien zu sein.

Wollte man daher nach Hrn. v. Lommel's Methode die Aequipotentiallinien auf einer Platte in einem Falle zeigen,

wo sich die Electroden nicht am Rande befinden, so könnte man 2 gleich beschaffene bezüglich der Plattenebene symmetrische Electrodenröhre benutzen. Aus dem Gesagten folgt weiter: Wenn eine durchströmte Fläche oder ein Körper eine Symmetrieebene haben, bezüglich deren auch die Stromlinien symmetrisch sind, so muss dieselbe im Körper Stromfläche sein und die magnetischen Kraftlinien müssen darauf senkrecht stehen. Die Thatsache, dass die Kraft, die auf einen Magnetspol wirkt, der sich mitten im Innern eines durchströmten ebenen Bleches befindet, immer senkrecht auf dem Bleche steht, ist hiervon eigentlich nur ein specieller Fall. Ein anderer bezieht sich auf eine Rotationsfläche, in der die Stromlinien Meridiancurven sind, oder einen Rotationskörper, in dem die Stromflächen Rotationsflächen von gleicher Axe sind; die magnetischen Kraftlinien sind dann Parallelkreise.

Die Zahl der allgemeinen Bedingungen, unter denen die magnetischen Kraftlinien senkrecht zu den Stromlinien sind, liesse sich sicher noch vermehren; doch zeigt schon das gesagte, dass, falls die gesammte Strömung in einer Ebene vor sich geht, die Magnetkraftlinien mit den Aequipotentiallinien zusammenfallen und zwar liefert es hierfür meines Wissens den ersten strengen Beweis. Für gekrümmte Flächen und räumlich-ausgedehnte Körper aber wird dies im Allgemeinen nicht zutreffen, so in dem in der 2. Abhandlung Hr. v. Lommel's durch Fig. 2<sup>1)</sup>, sowie in den in der 4. Abhandlung durch Fig. 2 und 3<sup>2)</sup> dargestellten Fällen.

Ein Satz von solcher Allgemeinheit, wie ihn Hr. v. Lommel auf der ersten Seite seiner zweiten Abhandlung<sup>3)</sup> ausspricht, wo das Zusammenfallen der Magnetkraftlinien und Aequipotentialkraftlinien für die Oberfläche beliebiger durchströmter Körper behauptet wird (daher auch für beliebige krumme durchströmte Flächen, die ja immer als Grenzfälle sehr dünner Körper betrachtet werden können), ist daher unrichtig.

Da gegen meine in den Sitzungsberichten der bayerischen Akademie gebrachten Beispiele der Einwand erhoben wurde, es werde daselbst die Abweichung der Aequipotentiallinien von den Magnetkraftlinien durch ein fremdes Magnetfeld verursacht,

1) Lommel, Wied. Ann. 49. p. 544. 1893.

2) Lommel, Wied. Ann. 50. p. 322. 1893.

3) Lommel, Wied. Ann. 49. p. 539. 1893.

so will ich hier ein anderes Beispiel wählen, bei welchem dieser Einwand gänzlich ausgeschlossen scheint.

Es sei ein sehr dünnes, homogenes, durchaus gleich dickes Blech gegeben, das die Gestalt einer Halbkugelfläche vom Centrum  $O$  und Radius Eins hat. Die beiden Hälften des grössten Kreises, der die Halbkugelfläche begrenzt, mögen  $DFE$  und  $DGE$  heissen;  $D$  und  $E$  (zwei vis-à-vis liegende Pole der Kugel) mögen die Electroden sein;  $F$  und  $G$  sind beliebig auf den entsprechenden Halbkreisen gewählt.  $OD$  sei die positive  $x$ -Axe, in der Halbebene  $DFE$  liege die positive  $y$ -Axe und gegen die Halbkugel gewendet die positive  $z$ -Axe. Wir denken uns in  $F$  einen Magnetpol von der Stärke Eins und suchen die Kraft  $FP$ , welche die ganze in der Halbkugel vor sich gehende Strömung von der Gesamtintensität  $i$  darauf in der Richtung tangential zum Halbkreise  $DFE$  ausübt. Der Leser wird sich leicht selbst die Figur machen.

Wir bezeichnen den Winkel  $DOF$  mit  $A$  und verbinden  $D$  und  $E$  noch mit einem grössten Halbkreise  $DJE$ , dessen Ebene mit der Ebene  $DFE$  den beliebigen Winkel  $B$  bildet. Der Punkt  $J$  ist ebenfalls beliebig auf  $DJE$  gewählt und durch den Winkel  $DOJ = C$  bestimmt. Wächst  $C$  um  $dC$ , so erhalten wir das Bogenelement  $JK = dC$ ; wächst auch noch  $B$  um  $dB$ , so erhalten wir auf der Kugel ein Flächenelement  $dB \cdot dC \cdot \sin C$ . Die Kraft, welche die durch dieses Flächenelement gehende Strömung auf den Magnetpol ausübt, ist  $i dB \cdot dC \sin(r, JK) / \pi r^2$ , wobei  $r = FJ$  die Entfernung des Magnetpols vom wirkenden Stromelemente ist. Multipliciren wir noch mit dem Cosinus des Winkels zwischen  $n$  und  $FP$ , so erhalten wir die Componente  $dQ$  dieser Kraft in der Richtung  $FP$ .  $n$  sei senkrecht zu  $r$  und  $J\bar{A}$ . Setzt man  $a = \cos A$ ,  $\alpha = \sin A$ ,  $b = \cos B$ ,  $\beta = \sin B$ ,  $c = \cos C$ ,  $\gamma = \sin C$ , so folgt aus dem sphärischen Dreiecke  $JD\bar{F}$ :

$$\cos(JOF) = ac + \alpha b \gamma, \quad r^2 = 4 \sin^2(JOF/2) = 2(1 - ac - \alpha b \gamma).$$

Sei  $OK'$  der Radius der Kugel, der parallel  $JK$  ist, so ist die Projection von  $r$  auf  $OK'$  gleich der von  $OF$  auf  $OK'$ , daher  $r \cdot \cos(r, JK) = \cos(FOK) = -a\gamma + \alpha bc$ . Letzteres folgt aus dem sphärischen Dreiecke  $KDF$ .  $JK$ ,  $JF$ ,  $FP$  wählen wir als die positiven Richtungen dieser Geraden. Es



folgt  $r^2 \sin^2(r, JK) = (1 - ac - \alpha b \gamma)^2 + \alpha^2 \beta^2$ . Ferner sind die mit  $r \sin(r, JK)$  multiplicirten Richtungscosinus von  $n$  gleich  $\alpha \beta c$ ,  $\beta - \alpha \beta c$ ,  $\alpha b c - b + \alpha \gamma$  und daher

$$r \sin(r, JK) \cos(n, FP) = \beta(a - c).$$

Einer meiner Hörer, Hr. stud. math. Leonhard Fleischmann, bewies diese Relation auch synthetisch, indem er das Volumen des Tetraëders  $OJHF$  einmal mit  $JHF$  als Basis, dann mit  $OHF$  als Basis berechnete;  $H$  ist der Schnittpunkt von  $JK$  und  $OD$ .

Die Componente der Gesamtkraft der Strömung auf den Magnetpol in der Richtung  $FP$  ist daher

$$Q = \frac{i}{\pi 2^{3/2}} \int_0^\pi dC \int_0^\pi dB \frac{\beta(a - c)}{(1 - ac - \alpha b \gamma)^{3/2}}.$$

Die Ausführung der Integration nach  $B$  liefert

$$Q = \frac{i}{\pi \alpha \sqrt{2}} \int_0^\pi \frac{dC(a - c)}{\gamma} \left( \frac{1}{\sqrt{1 - ac - \alpha \gamma}} - \frac{1}{\sqrt{1 - ac + \alpha \gamma}} \right).$$

Wären die Electroden nicht Punkte, sondern Parallelkreise, deren Centra auf der Geraden  $DE$  liegen, so wäre

$$Q = \frac{i}{\pi \alpha \sqrt{2}} \int_\varepsilon^{\pi - \vartheta} \frac{a - c}{\gamma} dC \left( \frac{1}{\sqrt{1 - ac - \alpha \gamma}} - \frac{1}{\sqrt{1 - ac + \alpha \gamma}} \right).$$

Die Integration ist in zwei Theile von  $\varepsilon$  bis  $A$  und dann von  $A$  bis  $\pi - \vartheta$  zu theilen und liefert:

$$Q = \frac{i}{2\pi} \left[ \frac{\text{ltg} \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\vartheta}{4} \right) - \text{ltg} \left( \frac{\pi}{4} - \frac{A}{4} \right)}{\sin \frac{A}{2}} + \frac{\text{ltg} \frac{A}{4} - \text{ltg} \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\varepsilon}{4} \right)}{\cos \frac{A}{2}} \right].$$

$\text{ltg}$  bedeutet den natürlichen Logarithmus der trigonometrischen Tangente. Dieser Ausdruck ist im allgemeinen nicht Null; daher stehen die Magnetkraftlinien im allgemeinen nicht senkrecht auf dem Rande der Halbkugelfläche und können daher auch nicht mit den Aequipotentiallinien zusammenfallen.

Die Definition der Aequipotentiallinien ist dabei folgende:

Von 2 Galvanometerdrähten setze man den einen an einem beliebigen Punkt der Oberfläche eines leitenden durchströmten Körpers auf; der Inbegriff aller Punkte, wo der 2. aufzusetzen ist, damit das Galvanometer stromlos bleibt, ist eine Aequipotentiallinie.

§ 2. Bezüglich der, wie alle auf einer neuen Idee beruhenden Verknüpfungen zweier Phänomene, äusserst interessanten Verrinnlichung des Hallphänomens, welche Hr. v. Lommel in der 1. Abhandlung gibt, möchte ich folgendes bemerken: So gut als wir die Stromrichtung der positiven Electricität ins Auge fassen, können wir auch auf die der negativen unser Augenmerk richten; dann würden in der Fig. 3 von Hrn. v. Lommel's 1. Abhandlung p. 374<sup>1)</sup> die den Pfeilen bei *A* und *B* entgegenetzten die Stromrichtung der negativen Electricität andeuten; auch in den Ampère'schen Strömen des Magnetfeldes würden wir die Stromrichtung der negativen Electricität durch einen dem gekrümmten Pfeile entgegengesetzten auszudrücken haben. Die Molekularströme der Platte würden einen resultirenden Strom geben, in dem die negative Electricität wieder den gefiederten Pfeilen entgegengesetzt fliesst. Die Molecularströme sind also wie bei Hrn. v. Lommel längs *ab* dem Primärstrom entgegen, längs *cd* aber gleichgerichtet. So gut wie der Strom der positiven wird also auch der der negativen Electricität längs *ab* vermindert, längs *cd* verstärkt. Man würde daher auch, wenn man die Strömung der negativen Electricität verfolgt, zu dem Resultate kommen, dass im Punkte *D* ein höheres Potentiale (eine höhere die jetzt negative Electricität treibende Kraft) als im Punkte *C* herrscht und folgerichtig jetzt schliessen, dass auch die negative Electricität von *D* durch das Galvanometer nach *C* fliesst, dass also im Hallstrome positive und negative Electricität in derselben Richtung fliessen oder wenigstens würde man, wenn es zufällig üblich wäre, statt der positiven die negative Electricität zu verfolgen, in der Halleitung für die negative dieselbe Stromrichtung finden, wie sie Hr. v. Lommel für die positive findet. Natürlich würde man dieser Konsequenz vom unitarischen Standpunkt oder auch, wenn man

1) Wied. Ann. 48. p. 464. 1893.

positive und negative Electricität als nicht gleichberechtigt betrachtet, entgehen, dann aber für den Hallstrom den entgegengesetzten Sinn finden, je nachdem man die positive oder die negative Electricität als die allein existirende betrachtet.

§ 3. Aus der Erfahrung und Theorie übereinstimmend folgt (vgl. meine Theorie des Hallphänomens, Sitzungsber. der Wien Akad. Bd. 94 S. 644, 1886, unmittelbar nach Gleichung 12), dass die electromotorische Kraft des Hallstroms  $\varepsilon = CMJ/d$  ist, wo  $C$  eine Constante des Materials,  $J$  die Stärke des Primärstroms,  $M$  die Intensität des Magnetfeldes und  $d$  die Plattendicke ist. Diese electromotorische Kraft ist die Potentialdifferenz, welche an 2 vor Wirkung des Magnets äquipotentialen Stellen des Plattenrandes durch das Magnetfeld erzeugt wird, wenn diese durch keinen Nebenschluss (Halleitung) verbunden sind; also auch wenn dieser Nebenschluss zwar vorhanden, aber darein eine electromotorische Kraft  $-\varepsilon$  eingefügt wäre. Wird diese dann entfernt, so tritt in der Halleitung genau dieselbe Stromintensität  $i$  auf, in der Platte aber zum Primärstrom hinzu, welche allein aufträte, wenn der Primärstrom ganz hinweggenommen würde und bloss in der Halleitung die electromotorische Kraft  $+\varepsilon$  thätig wäre. Ist also  $r$  der Widerstand der Galvanometerleitung zwischen den beiden Punkten, wo sie die Platte berührt,  $R$  der Widerstand der Platte zwischen denselben Punkten, so ist:

$$i = \frac{\varepsilon}{r + R}.$$

Dies ist richtig, ob  $r$  gross oder klein gegen  $R$  ist, was auch schon experimentell bestätigt wurde.<sup>1)</sup> Nur wenn gleichzeitig  $r$  nicht gross gegen  $R$ , und  $C$  sehr gross wäre, könnten Abweichungen eintreten; es würde dann die Intensität des Hallstroms nicht klein gegen die des primären und daher durch den ersteren selbst wieder ein Hallstrom 2. Ordnung erzeugt, der dem Primärstrom entgegenwirken würde. Dass zum Gelingen des Hallversuches die Bedingung erfordert würde,

1) Vgl. Ettingshausen u. Nernst, über das Hall'sche Phänomen Sitzungsber. d. Wien. Akad. 94. p. 579. 1886.

dass  $r$  klein gegen  $R$  sei, scheint mir ein Missverständniss zu sein, welches offenbar durch den Umstand hervorgerufen wurde, dass bei Gold, wo  $C$  klein ist,  $r$  nicht allzugross gegen  $R$  sein darf, da ja dieses dem Widerstande der Batterie, jenes dem äusseren Widerstand vergleichbar ist und der günstigste Effekt bekanntlich immer eintritt, wenn diese beiden Widerstände nicht allzu verschieden sind oder, wenn man diese Analogie nicht gelten lassen will, da der Halleffekt nur der Breite der Platte und der Dichte des Primärstroms proportional ist, letztere aber nur bei dünnen Platten genügend gross gemacht werden kann. Desshalb wurden aus einem so gut leitenden Materiale wie Gold äusserst dünne Platten gewählt. Es entspricht der Erfahrung, wenn H. v. Lommel die electromotorische Kraft des Hallstroms proportional  $JM$  und verkehrt proportional  $d$  findet; dass er sie aber auch verkehrt proportional dem Galvanometerwiderstand dagegen die Klemmspannung der Galvanometerleitung von  $r$  unabhängig findet, scheint mir ein Räthsel.

§ 4. Bezüglich der Ableitung der Strömung in der Kugel durch H. v. Lommel bemerke ich nur, dass mir erstens der Beweis, dass die 2 Kugelsysteme, die sich rechtwinklig durchschneiden, wirklich als Aequipotentiale und dazu gehörige Stromflächen betrachtet werden können sowie, dass hierbei die Strömung in einer Kugelschale von überall gleicher Dicke gefunden wird, noch der Ergänzung zu bedürfen scheint.

**11. Die Abnahme der Schwere  
mit der Höhe, bestimmt durch Wägungen; von  
Franz Richarz und Otto Krigar-Menzel.**

(Vorläufige Mittheilung.)

(Aus den Sitzungsberichten der Königl. preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom 23. März 1893; mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

Durch die Beendigung einer ersten Reihe von Wägungen, aus denen sich die Abnahme der Schwere mit der Höhe ergibt, ist ein Theil der Bestimmung der Gravitationsconstante und der mittleren Dichtigkeit der Erde zum Abschlusse gelangt, für welche die Königliche Akademie die Mittel bewilligte.

Ueber die Methode, welche bei den definitiven Versuchen, übrigens in wesentlich veränderter Form, zur Ausführung gelangte, hat Hr. v. Helmholtz der Akademie am 18. Dec. 1884 eine kurze Mittheilung vorgelegt.<sup>1)</sup> Ihr Princip ist kurz das folgende. An jede der beiden Schalen einer gewöhnlichen Waage ist vermöge einer Stange von rund 2 m Länge eine andere Schale angehängt. Zunächst sei diese „Doppelwaage“ frei aufgestellt. Die Beschleunigung durch die Schwere hat am Orte der oberen Waagschalen einen kleineren Werth, als am Orte der unteren. In idealer Ausführung der Methode werden zwei Wägungen gemacht; bei der ersten befinden sich die beiden nahezu gleichen Massen auf den Waagschalen links oben, bez. rechts unten; bei der zweiten Wägung ist die Masse links von oben nach unten, die rechts von unten nach oben gebracht worden. Bei der zweiten Wägung ist also gegenüber der ersten die Masse links schwerer, die Masse rechts leichter geworden, und die Differenz der beiden Aequilibrirungen ergibt daher die doppelte Abnahme des Gewichtes mit der Höhe.

Ist die „Doppelwaage“ nicht frei aufgestellt, sondern befindet sich zwischen ihren oberen und unteren Schalen eine schwere Masse, etwa ein Bleiklotz, so superponiren sich dessen Gravitationswirkung und die Schwere. Am Orte der oberen

1) A. König u. F. Richarz, Sitzungsber. der Berl. Akad. 1884. p. 1202.

Waagschalen wirken Schwere und Attraction des Bleiklotzes in gleicher Richtung, am Orte der unteren Waagschalen in entgegengesetzter. Zwei ideale Wägungen, mit denselben Stellungen der zu äquilibrirenden Massen wie oben, ergeben daher bei Berücksichtigung der aus den vorhergehenden Versuchen bekannten Abnahme der Schwere mit der Höhe die vierfache Attraction des Bleiklotzes.

Die Möglichkeit einer Ausführung dieses Planes hing in erster Linie von der Beschaffung der erforderlichen Metallmasse ab. Das königl. preuss. Kriegsministerium erklärte sich in entgegenkommendster Weise bereit, das gewünschte Bleiquantum von etwa 100 000 kg aus den Beständen der Geschützgiesserei in Spandau zur unentgeltlichen Benutzung zu überlassen. Es erschien wünschenswerth, einen weiten Transport dieser grossen Masse zu vermeiden; nach Rücksprache mit der königlichen Fortification wurde daher eine der erdgedeckten Kasematten in der Citadelle von Spandau als geeignetes Arbeitslocal ausgewählt und vom königlichen Kriegsministerium für die Versuche bereitwilligst überwiesen. Den genannten Behörden, sowie auch besonders der königlichen Commandantur in Spandau, sind wir für ihr förderliches Entgegenkommen bei Beginn und im weiteren Verlaufe unserer Untersuchung zu grossem Danke verpflichtet.

An der Einrichtung des Beobachtungsraumes und der Apparate nahm Hr. A. König bis zum Sommer 1889 theil. Seit dem Winter 1887/88 ist der eine von uns, O. Krigar-Menzel, als Mitarbeiter in die Untersuchung eingetreten.

#### I. Einrichtung des Raumes; Anordnung der Apparate.

Unser Arbeitsraum ist der innerste Theil einer Kasematte, die sich zu ebener Erde in der Länge von etwa 20 m unter den Gewölben eines mit Erdaufschüttung versehenen Bastions erstreckt. Die Temperaturschwankungen innerhalb eines Tages dringen nicht bis dorthin. Um die durch den Witterungswechsel veranlassten Schwankungen genügend abzuschwächen, liessen wir den Beobachtungsraum durch einen doppelten Bretterverschlag mit Sägespänefüllung von dem äusseren Theile der Kasematte abtrennen. Aber dieser Schutz genügte noch nicht gegen den Einfluss lang andauernder Winterkälte; deshalb

wurde im Februar 1892 noch ein zweiter gleicher Verschlag in einem Abstände von 3—4 m vor dem ersten angebracht. So gelang es, die jährliche Schwankung in die Grenzen  $+5^{\circ}$  und  $+12^{\circ}$  C. einzuschliessen. Sehr unangenehm war anfänglich die grosse Feuchtigkeit; eiserne Theile des Mechanismus zur automatischen Vertauschung der Gewichte rosteten, Holztheile verzogen sich, und immer wieder versagte der Mechanismus seinen Dienst. Wir haben die Feuchtigkeit wirksam und sauber erst dadurch beseitigen können, dass die ganze Innenseite des Beobachtungsbereiches mit verlötheten Blechplatten bekleidet wurde; zwei Bleipfannen mit Schwefelsäure, jede von etwa 2 qm Oberfläche, genügten dann, die relative Feuchtigkeit zwischen 50 und 80 Proc. zu halten. Um die Waage gegen die Körperwärme des Beobachters zu schützen, ist der Platz des letzteren durch eine doppelte Zinkwand mit Thür von dem übrigen Theile des Arbeitsraumes getrennt. Ferner ist die Waage noch eingeschlossen in einen Kasten mit doppelten Zinkblechwänden, welcher auf dem cementirten, mit Blech bedeckten Fussboden aufsteht und ungefähr 3 m breit, lang und hoch ist. Derselbe umschliesst auch den aus der Erde hervorragenden oberen Theil des Fundamentes für den Bleiklotz, sowie den ganzen Raum, welchen dieser einnimmt; die Gewichte bleiben bei der Vertauschung stets innerhalb des Zinkkastens; die Stangen, Schnüre etc. der automatischen Vertauschung gehen durch die eine Seite dieses Zinkkastens und durch die oben erwähnte Zwischenwand zum Platze des Beobachters.

Die zur Beleuchtung dienenden Lampen stehen auf einer Console an der Aussenseite des einen Brettverschlages und senden ihr Licht durch ein doppeltes Glasfenster in das Innere des Arbeitsraumes.

Damit die Waage und der Vertauschungsmechanismus für die Gewichte durch eine mögliche Senkung des Fundamentes unter der Last des Bleiklotzes nicht in Mitleidenschaft gezogen werden, sind dieselben auf einem besonderen Gerüst aufgestellt, welches seine Stützpunkte theils in den Wänden des Gewölbes, theils in seitlichen besonderen Pfeilern findet. Die eigentliche Waage mit dem oberen Schalenpaar ist in einen hölzernen Kasten mit Glasfenstern eingeschlossen. Unterhalb jeder Schale



ist der Boden dieses Kastens durchbohrt, durch diese Löcher hängen die beiden Verbindungsstangen des oberen und unteren Schalenpaares herab. An diesen Verbindungsstangen, welche aus mehreren einzelnen, durch Gelenke verbundenen Stücken bestehen, schwebt das untere Schalenpaar in einem Kanale, der in dem Fundament des Bleiklotzes ausgespart ist und sich horizontal, senkrecht zur Richtung des Waagebalkens durch die ganze Länge des Fundamentes erstreckt. Nach oben ist dieser Kanal durch Eisenplatten gedeckt, die mit dem übrigen Theile des Fundamentes eine ebene Fläche bilden. Die Verbindungsstangen der oberen und unteren Schalenpaare sind geschützt durch zwei Messingröhren von etwa 3 cm Durchmesser, die oben in den Boden des Waagekastens, unten in die eisernen Deckplatten des Kanals eingefügt sind. Der vordere, dem Platze des Beobachters zugekehrte Theil dieses Kanals, im Fundamente dient zur automatischen Zuführung der Gewichte zu den unteren Waagschaalen; in den hinteren Theil des Kanals sind ein Thermometer und ein Haarhygrometer eingeführt. Solche befinden sich auch im oberen Waagekasten in nächster Nähe der oberen Schalen; die Thermometer werden ohne jede Oeffnung des Zinkkastens abgelesen; für die Ablesung der Hygrometer müssen kleine Thüren in demselben geöffnet werden.

Sämmtliche Manipulationen an der Waage geschehen vom Platze des Beobachters aus vermittels Stangen, Ketten, Schnüren etc.; welche durch die Zinkzwischenwand und die ihr benachbarte Wand des Zinkkastens hindurch zur Waage führen. Die Ablesung der Waage geschieht mit Spiegel und Scala. Das Licht der Scala fällt horizontal durch kleine Oeffnungen in der Zwischenwand und im Zinkkasten auf ein total reflectirendes Prisma, dann vertical abwärts auf den Spiegel, welcher mit horizontaler Fläche dicht hinter der Mittelschneide am Waagebalken befestigt ist; auf dem umgekehrten Wege gelangt das Licht in das Fernrohr. Es wäre sehr zu wünschen gewesen, dass Scala, total reflectirendes Prisma, Waage und Fernrohr einerseits in keiner directen Verbindung gestanden hätten mit dem Mechanismus für die Manipulationen andererseits, damit die durch Vornahme der letzteren entstehenden Erschütterungen sich auf ersteres System

nicht übertragen und in ihm Verschiebungen hervorbringen können. Diese Isolirung hat, nachdem ihre Nothwendigkeit erkannt war, sich theilweise noch nachträglich herstellen lassen.

Waage und Vertauschungsmechanismus sind hergestellt vom Mechaniker Hrn. Paul Stückrath.

## II. Die Waage.

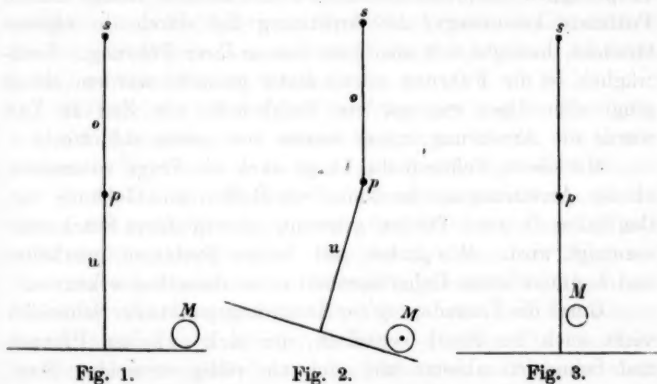
Für die Construction der Waage selbst mussten die Ansprüche maassgebend sein, welche an dieselbe zu stellen waren. Als Gewichte sollten Kilogrammstücke dienen. Die Gewichts-differenzen, welche wir messen wollten, betrugen dann ganze Milligramme. Daher verlangten wir, dass der wahrscheinliche Fehler eines Wägungssatzes, d. h. einer Bestimmung jener Gewichts-differenz,  $\pm 0,01$  mg nicht übersteigen solle. Die grössten Fehlerquellen sind in der Nothwendigkeit begründet, dass während eines Wägungssatzes die Gewichte mehrere Male zu vertauschen sind und daher die Waage arretirt werden muss.

Dies ist schädlich erstens dadurch, dass bei jeder Arretirung und erneuten Belastung sich die Durchbiegung des Waagebalkens und die Zusammendrückung der Schneiden von neuem herstellen muss, was infolge der elastischen Nachwirkung keineswegs momentan geschieht. Je solider der Waagebalken und die Schneiden gearbeitet sind, um so weniger störend werden solche elastische Nachwirkungen auftreten können. Aus den sehr starken Nachwirkungserscheinungen, welche sich an unserer Waage zeigen, ist zu schliessen, dass sie nicht massiv genug gearbeitet ist. Wir haben nachträglich eine Versteifung an dem Waagebalken anbringen lassen, aber jene Erscheinungen blieben immer noch sehr stark. Jedoch zeigte eine sehr sorgfältige Untersuchung derselben, dass sie bei einer gewissen, stets gleichen Behandlung der Waage auch in derselben Weise auftreten. Wenn man daher immer in der ausprobirten, genau gleichen Weise bei Belastung und Ablesung der Waage verfährt, so fasst man die veränderliche Nachwirkung immer in derselben Phase ab, und ihr Einfluss fällt im Resultate heraus, da es sich in diesem stets nur um Gewichts-differenzen handelt.

Eine zweite durch das wiederholte Arretiren und Lösen der Waage bedingte Fehlerquelle ist die folgende. Befindet sich der Schwerpunkt eines Gehänges sammt seiner Belastung

nicht schon vor dem Absetzen auf die betreffende Endschneide in der durch diese gelegten Verticalebene, so wird das Gehänge nach dem Lösen sich so weit neigen, bis jenes der Fall ist. Da nun die Schneide keine mathematische Linie ist, sondern eher als Cylinderfläche betrachtet werden kann, so wälzt sich die Pfanne bei jener Neigung des Gehänges auf der Endschneide; die Berührungslinie rückt nach aussen oder innen und der Hebelarm wird ein anderer. Wir wollen nun ein Hundertmilliontel der Belastung noch mit Sicherheit messen; also muss auch die Länge des Hebelarmes bis auf diesen Bruchtheil stets dieselbe sein. Die Länge unseres Waagebalkens von Endschneide zu Endschneide beträgt 234 mm; Aenderungen des Hebelarmes um etwa ein milliontel Millimeter müssen mithin ausgeschlossen werden. Hiernach übersieht man, dass durch jenes Wälzen der Pfanne auf der Endschneide grosse Fehler verursacht werden müssen. Hr. Stückrath hat diese Fehlerquelle durch eine sinnreiche Vorrichtung beseitigt, welche die „Centrirung“ genannt werden soll. Ihr Princip ist dieses. Das Gehänge besteht aus zwei getrennten Theilen, einem oberen ( $\phi$ ) und einem unteren ( $\psi$ ), deren jeder für sich ein starres System bildet und welche untereinander durch ein Cardani'sches Gelenk verbunden sind. Statt dieser Verbindung denke man sich für die schematische Darstellung eine solche durch einen, beiden Theilen des Gehänges gemeinsamen Punkt, den „Drehpunkt“ ( $p$ ). Die Arretirung des oberen Theiles des Gehänges ist so justirt, dass sein Schwerpunkt und der Drehpunkt  $p$  in arretirter Stellung sich in einer Verticalen befinden, welche durch die betreffende Endschneide ( $s$ ) geht. Die Arretirung des unteren Theiles des Gehänges sammt der starr mit ihm verbundenen Schale ist so justirt, dass auch dessen Schwerpunkt bei leerer Schale in arretirter Stellung sich in derselben Verticalen befindet. Aber die Masse  $M$  kann ursprünglich eine seitliche Stellung haben. Beim Lösen der Waage wird zuerst  $M$  auf die Schale abgesetzt; in der Phase, in welcher dies geschehen ist, sei das Gehänge durch Fig. 1 dargestellt. Dann wird der untere Theil des Gehänges langsam freigemacht, sodass er infolge der unsymmetrischen Stellung von  $M$  um den „Drehpunkt“  $p$  sich dreht, bis zur Stellung Fig. 2. Nun wird wieder arretirt;

dabei wird zuerst  $M$  vertical in die Höhe gehoben. Gehänge mit Schale, die noch frei geblieben sind, pendeln dann um die Stellung, bei welcher ihr Schwerpunkt unter dem Drehpunkte  $p$  liegt, und werden bei weiterem Arretiren in dieser Gleichgewichtslage festgehalten, sodass die Stellung Fig. 3 resultirt. Bei nochmaligem Lösen wird zunächst die Masse  $M$  vertical abwärts auf die Schale gesetzt; dann entspricht die Stellung wieder der Fig. 1, nur dass sich der Schwerpunkt der Masse  $M$  jetzt sehr viel näher an der durch den Drehpunkt  $p$  gehenden Verticalen befindet. Eine Wiederholung des



Verfahrens gibt eine abermalige Annäherung von  $M$  an die Verticale. Diese „Centrirung“ geschieht um so schneller, je grösser die Masse  $M$  gegenüber der Masse von Gehänge und Schale ist. Zweimaliges Lösen und Arretiren des unteren Theiles der Gehänge „centrirte“ bei unseren Verhältnissen die Masse  $M$  so weit, dass der oben auseinandergesetzte Fehler unmerkbar klein wurde.

Drittens wirkt die Nothwendigkeit des Arretirens der Wage in folgender Weise schädlich. Die Schneiden sind keine mathematischen Linien; sie sind auch trotz sorgfältigsten Schleifens keine geometrisch regelmässigen Cylinderflächen, und ebensowenig sind die Pfannen Ebenen. Die Punkte einer Schneide, in welchen dieselbe von der Pfanne berührt wird, sind daher nur dann dieselben, wenn auch genau dieselbe

Stelle der Pfanne ihr gegenüber steht. Mit den Berührungspunkten der Schneiden wechselt aber auch zugleich die Länge des Hebelarmes. Die Gleichheit der Berührungspunkte von Schneiden und Pfannen bei mehrmaligem Lösen kann daher nur vorhanden sein, wenn das Lager der Mittelpfanne unverrückbar fest ist, und wenn die Arretirung den Balken und die Gehänge stets in derselben Weise auf und abführt. Die Arretirung muss daher möglichst solide gearbeitet sein, damit sie sich in belastetem Zustande möglichst wenig durchbiege; es muss ferner Zwangsführung derselben verlangt werden. Ursprünglich entsprach die Construction unserer Waage diesem Postulate keineswegs; die Arretirung fiel durch ihr eigenes Gewicht, bewegte sich also ganz lose in ihrer Führung. Nachträglich ist die Führung soweit fester gemacht worden, als es ging; aber diess war nur ein Nothbehelf; von Zeit zu Zeit wurde die Arretirung immer wieder von neuem schlotterig.

Mit dieser Fehlerquelle hängt auch die Frage zusammen, ob der Arretirungsmechanismus von Balken und Gehänge vortheilhafter in zwei Theilen getrennt, oder in einem Stück starr vereinigt wird. Wir haben mit beiden Systemen gearbeitet und konnten keine Ueberlegenheit eines derselben erkennen.

Durch die Veränderung der Berührungspunkte der Schneiden wirkt auch der Staub schädlich, der sich zwischen Pfannen und Schneiden absetzt und sich nie völlig vermeiden lässt. Häufiges Putzen der Waage war nicht angängig, da die durch den Aufenthalt von Menschen im Zinkkasten verursachten Temperaturdifferenzen sich erst nach etwa fünf Tagen hinreichend ausgeglichen haben. Dadurch, dass wir vor Beginn jeder Wägungsreihe die belastete Waage längere Zeit, mindestens 20 Minuten lang, frei schwingen lassen, wird die Schädlichkeit des Staubes jedenfalls vermindert, indem derselbe platt gewalzt wird. Ausserdem wurde hierdurch der oben erwähnte Zustand stationärer Durchbiegung des Balkens und ebensolcher Zusammendrückung der Schneiden vorbereitet.

Als Material der Schneiden unseres Waagebalkens war zuerst Chalcedon gewählt worden, weil er gegenüber dem sonst meist benutzten Stahl den Vortheil grösserer Härte hat. In der That sind die elastischen Nachwirkungen bei den anfänglichen Chalcedonschneiden schwächer gewesen als später bei

den Stahlscheiden. Aber infolge der grösseren Sprödigkeit sprangen aus den Chalcedonschneiden kleine Stückchen heraus, und sie wurden jedesmal wieder unbrauchbar, wenn die Waage einige Male belastet worden war. Daher kehrten wir wieder zu Stahl zurück.

Die Schneiden werden von Hrn. Stückrath bei seinen Waagen nicht wie sonst mittelst Justirschrauben im Waagebalken gehalten, sondern sind durch Antreiben unverrückbar in demselben befestigt. Dadurch wird eine nachträgliche Veränderung ihrer Lage infolge des Ausgleichs von Spannungen in den scharf angezogenen Justirschrauben vermieden. Es ist eine besondere Fertigkeit von Hrn. Stückrath, die Parallelität der Schneiden in vollkommenster Weise durch blosses Schleifen derselben herstellen zu können.

Während der ersten Jahre der Wägungen ging der Parallelismus der Schneiden nach einiger Zeit immer wieder von neuem verloren. Wir konnten keine andere Erklärung hierfür finden als die, dass im Waagebalken trotz wiederholten starken Hämmerns noch Spannungen von dem Guss desselben her sich nachträglich ausgeglichen. Das bei permanenten Magneten von den Hrn. Strouhal und Barus angewandte Verfahren zur Erzielung constanten Momentes schien uns auch für unsern Zweck Aussicht auf Erfolge zu haben. In der That fand die nachträgliche Lagenänderung der Schneiden nicht mehr statt, nachdem der Waagebalken einige Tage in siedendes Wasser gelegt worden war und sich dann mit diesem langsam abgekühlt hatte.

Endlich ist noch eine Fehlerquelle zu erwähnen, welche zwar nur in der Besondernheit der uns gegebenen Verhältnisse begründet ist, aber sich wie die bisherigen an der Waage selbst geltend macht. Bei den ersten Vorversuchen zeigte sich, dass die Empfindlichkeit von Beginn einer Beobachtungsreihe an allmählich abnahm, um nach ein bis zwei Stunden bei etwa fünf Sechstel des Anfangswerthes constant zu werden. Nachdem wir constatirt hatten, dass die Erscheinung ihre Ursache in den von der Scale ausgehenden Lichtstrahlen haben müssen, erklärten wir sie uns folgendermaassen. Jene Strahlen fallen nur auf die Oberseite des Waagebalkens und des an ihm befestigten Spiegels. Es wird sich daher allmählich nach Be-



ginn der Strahlung ein stationärer Zustand ausbilden, bei welchem die Oberseite des Balkens ein wenig wärmer ist als die Unterseite. Die Folge hiervon muss eine Biegung des Waagebalkens sein in dem Sinne, dass der Schwerpunkt nach unten rückt, also die Empfindlichkeit kleiner wird. Die störende Erscheinung verschwand, nachdem die nichtleuchtenden Strahlen der Scalenbeleuchtung durch Alaunlösung beseitigt worden waren, nachdem über dem Waagebalken ein Diaphragma angebracht war, welches die Lichtstrahlen nur auf den Spiegel fallen liess, und nachdem die Einrichtung getroffen war, dass das Licht der Scale für gewöhnlich vollkommen abgeblendet war durch eine Blechkappe, die nur beim Ablesen der Umkehrpunkte der schwingenden Waage jedesmal für einige Secunden hochgezogen wird.

### 3. Gewichtsstücke.

Die bei den Wägungen benutzten Gewichte sind erstens Kilogrammstücke, zweitens Hohlkugeln, drittens Reitergewichte. Für die Kilogrammstücke war, damit sie barocentrisch seien, die Kugelform gegeben. Als Material war zuerst vergoldetes Messing gewählt worden; aber die Kugeln, drei an der Zahl, zeigten bei gleicher Masse ein um mehrere Procent verschiedenes Volumen, vermuthlich infolge innerer Höhlräume. Das war für uns unzulässig, da infolge der starken Volumendifferenzen das Gewicht der verdrängten Luft einen zu grossen Einfluss auf unsere Wägungen erhalten hätte. Die neuen Kilogrammkugeln, welche zu den definitiven Wägungen benutzt werden, sind aus gegossenem, gehämmertem Kupfer hergestellt, sind zur Unterscheidung theils vergoldet, theils platinirt, und haben nur geringe Volumendifferenzen. Ihre Massen und Volumina sind im Bureau international des poids et mesures zu Bréteuil durch Hrn. Thiesen bestimmt worden, dem wir hierfür wie für viele werthvolle Rathschläge zum grössten Danke verpflichtet sind.

Zur Compensation des Auftriebes der Luft, bez. zur Bestimmung desselben durch Wägung, wie weiter unten auseinandergesetzt, dienen vier Hohlkugeln. Zwei derselben sind allseitig geschlossen und haben nahe dasselbe Volumen wie die Kilogrammkugeln. Die beiden andern haben je sechs



kreisförmige Löcher, so dass sie keinen inneren abgeschlossenen Hohlraum haben. Diese „durchbrochenen Hohlkugeln“ haben in Luft nahezu dasselbe scheinbare Gewicht wie jene „geschlossenen Hohlkugeln“. Die vier Hohlkugeln mussten aus je zwei Hälften zusammengelöthet werden. Es gelang nicht, Hohlkugeln aus Kupfer, vergoldet, herzustellen, welche genügend constante Masse gehabt hätten. Die definitiven Hohlkugeln sind aus Platin gefertigt und mit Gold gelöthet. Ihre Massen und Volumina wurden von dem Einen von uns (K.-M.) zuerst im Frühjahr 1890, dann wieder im November 1892 auf der Kaiserlichen Normalaichungscommission bestimmt. Es ergaben sich in der That kleine Aenderungen der Constanten, welche aber zu klein waren, als dass sie unsere Resultate wesentlich hätten beeinflussen können.

Die Reitergewichte endlich bestehen aus Aluminiumdraht. Drei Sätze derselben sind in Bréteuil durch Hrn. Kreichgauer unter Leitung von Hrn. Thiesen bestimmt worden. An Stelle einiger verloren gegangener und beschädigter Reitergewichte wurden im Laufe der Untersuchung neue angefertigt, die mit jenen alten auf einer von Hrn. Stückrath angefertigten Spitzenwaage verglichen wurden. Als wesentlich ist noch zu bemerken, dass die Reitergewichte nicht auf den Waagebalken abgesetzt werden, sondern auf das Gehänge, sodass sie mit ihrem vollen Gewichte am selben Hebelarm wie die Kilogrammstücke bez. die Hohlkugeln angreifen.

Auf beiden Seiten der Waage können je sechs Reitergewichte aufgesetzt werden, deren Massen folgende Nominalwerth haben:

0,8; 1; 1,4; 3; 9; 27 mg.

Es ist dadurch die Möglichkeit gegeben, als Zulage jedes gewünschte Vielfache von 0,2 mg herzustellen. Verlangt man z. B. die Zulage 4,2 mg links, so hat man aufzusetzen links 9; rechts 0,8 + 1 + 3.

Das Aufsetzen geschieht durch Schnurübertragung (neuerdings mit Hilfe von Aluminiumdrähten wegen der wechselnden Feuchtigkeit) vom Platze des Beobachters aus.

#### 4. Methoden der Wägungen.

##### A. Wägungen mit verticaler Vertauschung.

Nach der ursprünglich geplanten Methode sollte die Differenz der Beschleunigungen am Orte der oberen und der unteren Schalen durch directen verticalen Transport der Kugeln während einer und derselben Wägungsreihe bestimmt werden. Diese Methode erwies sich aber in den allermeisten Fällen als unausführbar, weil schon bei einer Temperaturdifferenz von nur etwa  $0,04^\circ$  zwischen oben und unten zu bedeutende Störungen auftreten, deren Ursache darin zu suchen ist, dass die nicht im Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung befindlichen Gewichtskugeln auf- oder absteigende Luftströmungen erzeugen. Im Sommer ist nämlich die Temperatur am Orte der oberen Waageschalen um einige Zehntel Grad höher, im Winter niedriger, als diejenige am Orte der unteren Waageschalen. Zweimal im Jahre (im Frühjahr und Herbst) pflegt indessen auf mehrere Tage die gewünschte Gleichheit der Temperaturen hinreichend erfüllt zu sein, und es ist uns in der That gelungen, in solchen Zeiten einige brauchbare Bestimmungen nach dieser directen Methode auszuführen.

Die Theorie dieser Wägungsweise soll wegen ihrer grösseren Einfachheit hier zuerst behandelt werden.

Wir bezeichnen die Massen der beiden angewandten Kilogrammkgeln mit  $M$  unter Hinzufügung eines individuellen Index; die Massen der beiden zur Compensirung des Luftauftriebes dienenden Hohlkugeln werden entsprechend durch  $m$  ausgedrückt; die Volumina der Vollkugeln sind durch  $V$  und die nahezu gleichen Hohlkugeln durch  $\mathfrak{B}$  gekennzeichnet, die Luftdichte oben und unten ist  $d_o$  und  $d_u$ . Die links und rechts zur Aequilibrirung dienenden Zulagen sind  $z_l$  und  $z_r$ , die dadurch bewirkte Einstellung der Waage ist durch den Scalentheil  $e$  charakterisirt und kann bei dem geringen Decrement unserer Waage aus drei Umkehrpunkten hergeleitet werden. Der Werth eines Scalentheiles in Milligrammen sei  $\omega$ , und die Beschleunigung am Orte der oberen und unteren Schalen sei  $g_o$  bez.  $g_u$ .

Die Scala zählt in dem Sinne, dass eine Mehrbelastung der linken Schalen die Einstellung nach den grösseren Zahlen

treibt. Bezeichnen wir endlich noch die für das Resultat gleichgültige Einstellung der unbelasteten Waage mit  $Np$  (Nullpunkt), so können wir als Princip für die aufzustellenden Gleichungen den Satz aussprechen:

Die gesammte links angreifende Kraft weniger der rechts angreifenden Kraft entspricht  $(e - Np)$  ausgedrückt in Milligrammgewicht, ist also gleich  $(e - Np) \omega \cdot g_0$ .

Um die Stellung der Kugeln während einer Wägung kurz bezeichnen zu können, wollen wir ihre Symbole in die vier Fächer eines Kreuzes eintragen; die Bedeutung dieser Fächer ist:

obere Schale links	obere Schale rechts
untere Schale links	untere Schale rechts

Bei unserer zuerst zu behandelnden Methode der verticalen Vertauschungen bleiben die links befindlichen Kugeln immer links, ebenso rechts, wir werden daher die Vollkugeln als  $M_l$  und  $M_r$ , die Hohlkugeln als  $m_l$  und  $m_r$  unterscheiden können. Machen wir nun zwei Wägungen mit folgenden Stellungen:

I.	II.
$\frac{M_l + z_l^I}{m_l} \mid \frac{m_r + z_r^I}{M_r}$	$\frac{m_l + z_l^{II}}{M_l} \mid \frac{M_r + z_r^{II}}{m_r}$
Einstellung $e^I$	Einstellung $e^{II}$

so erhalten wir folgende zwei Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{I. } & [(M_l - V_l d_o + z_l^I) g_o + (m_l - \mathfrak{B}_l d_u) g_u] \\ & - [(m_r - \mathfrak{B}_r d_o + z_r^I) g_o + (M_r - V_r d_u) g_u] = (e^I - Np) \omega g_o \\ \text{II. } & [(M_l - V_l d_u) g_u + (m_l - \mathfrak{B}_l d_o + z_l^{II}) g_o] \\ & - [(m_r - \mathfrak{B}_r d_u) g_u + (M_r - V_r d_o + z_r^{II}) g_o] = (e^{II} - Np) \omega g_o \end{aligned}$$

aus denen durch Subtraction zur Elimination von  $Np$  und durch Zusammenfassung nach  $g_o$  und  $g_u$  folgt:

$$\begin{aligned} g_o \{ & M_l + M_r - m_l - m_r - (V_l + V_r - \mathfrak{B}_l - \mathfrak{B}_r) d_o + (z_l - z_r)^I \\ & - (z_l - z_r)^{II} - (e^I - e^{II}) \cdot \omega \} = g_u \cdot \{ M_l + M_r - m_l - m_r \\ & - (V_l + V_r - \mathfrak{B}_l - \mathfrak{B}_r) d_u \}. \end{aligned}$$

Somit ist  $g_u/g_o$  bekannt, und wir können daraus bilden:

$$(1) \frac{g_u - g_o}{g_u + g_o} = \frac{(V_l + V_r - \mathfrak{B}_l - \mathfrak{B}_r)(d_u - d_o) + (z_l - z_r)^I - (z_l - z_r)^{II} - (e^I - e^{II}) \cdot \omega}{2(M_l + M_r - m_l - m_r)}$$

In dieser Gleichung sind im Nenner alle Summanden unterdrückt, welche sehr klein gegen die grossen Massen der Kugeln sind. Der Zähler stellt nämlich eine Grösse dar, welche etwas über 1 mg beträgt; da nun die Genauigkeit der Wägung höchstens bis auf 0,01 mg getrieben werden kann, so sind nur drei Ziffern desselben verbürgt. Es genügt daher auch im Nenner eine gleiche Zahl von Stellen, d. h. ein ganz roher Werth der Massen. Ebenso kann man  $g_u + g_o = 2g$  setzen, und für  $g$  die auf die Breite von Spandau bezogene Beschleunigung der Schwerkraft nehmen. Wenn man nun  $g_u - g_o$  ausrechnen will, so tritt zunächst ein stets gleichbleibender Factor auf, dessen Zahlenwerth ein für allemal feststeht. Derselbe ist

$$(2) \frac{g}{M + M - m - m} = 0,05180 \frac{\text{Meter}}{\text{sec}^2 \cdot \text{mg}}$$

Der andere Factor, Zähler der Gleichung (1), stellt die doppelte Abnahme des Gewichtes eines Kilogramms für die betreffende Höhendifferenz dar, ausgedrückt in mg, und gewährt eine bessere Anschauung als der Werth  $g_u - g_o$  selbst. Es ist also:

$$(3) \quad g_u - g_o = 0,05180 \cdot \{ (V_l + V_r - \mathfrak{B}_l - \mathfrak{B}_r)(d_u - d_o) + (z_l - z_r)^I - (z_l - z_r)^{II} - (e^I - e^{II}) \omega \}.$$

Somit ist gezeigt, wie man aus einer einzigen nach der angegebenen Methode angestellten Beobachtungsreihe den Werth von  $g_u - g_o$  ermitteln kann, ohne den Werth der grossen Massen genau zu kennen. —

#### B. Wägungen mit horizontaler Vertauschung.

Die grössere Zahl der Bestimmungen ist indessen aus dem oben berührten Hinderungsgrund nicht auf diese Weise gewonnen, sondern durch Combination je zweier an verschiedenen Tagen vorgenommenen Wägungsreihen mit horizontalen Vertauschungen und je einer verticalen Vertauschung nach Schluss jeder Wägungsreihe. Die Vertauschung zwischen rechts und links, sowohl oben als unten, kann bei unserer Waage leider nicht im Innern des Waagekastens bez. des Hohlraumes bei

den unteren Schalen vorgenommen werden; denn nach dem ursprünglichen Plane sollten nur verticale Vertauschungen vorgenommen werden, bei welchen der für den Bleiklotz bestimmte Raum umgangen werden musste. Wir müssen deshalb die Kugeln etwa  $1\frac{1}{2}$  m weit aus dem Waagekasten herausfahren, um die Vertauschung vornehmen zu können; dabei bleiben die Kugeln jedoch immer noch innerhalb des grossen Zinkkastens, so dass dieser Umstand wohl meistens unbedenklich und die Annahme, dass die Isothermen Horizontalfächen sind, berechtigt ist. Zu Zeiten starken Temperaturgefälles jedoch und einige Tage lang, nachdem Menschen oder Licht in diesem inneren Raum gewesen sind, zeigten sich Störungen, deren Richtungssinn durch Temperaturveränderungen der Kugeln während der Vertauschung (Luftströme) wohl zu erklären waren. Zum grösseren Schutz gegen diese Einflüsse wurde nachträglich noch der ganze Weg, welchen die Kugeln ausserhalb des Waagekastens zurücklegen müssen, mit Blech umhüllt.

Wir wollen nun die Theorie unserer hauptsächlich angewendeten Methode zur Bestimmung von  $g_u - g_o$  ausführen, und betrachten zu dem Zwecke zunächst eine einzelne Wägungsreihe mit Vertauschung von rechts und links. Die oben befindlichen Kugeln bleiben dabei oben, die unteren unten, wir können daher die beiden Vollkugeln durch die Bezeichnungen  $M_o$  und  $M_u$ , die Hohlkugeln durch  $m_o$  und  $m_u$  unterscheiden. Die beiden vorkommenden Stellungen sind:

$$\begin{array}{c|c} \text{I.} & \text{II.} \\ \hline \frac{M_o + z_o^I}{m_u} \bigg| \frac{m_o + z_r^I}{M_u} & \frac{m_o + z_o^{II}}{M_u} \bigg| \frac{M_o + z_r^{II}}{m_u} \\ \hline \text{Einstellung } e^I & \text{Einstellung } e^{II} \end{array}$$

aus denen man folgende Gleichungen ablesen kann:

$$\begin{aligned} \text{I. } & (M_o - V_o d_o + z_o^I) g_o + (m_u - \mathfrak{B}_u d_u) g_u \\ & - [(m_o - \mathfrak{B}_o d_o + z_r^I) g_o + (M_u - V_u d_u) g_u] = e^I - N_p) \omega \cdot g_o \\ \text{II. } & (m_o - \mathfrak{B}_o d_o + z_o^{II}) g_o + (M_u - V_u d_u) g_u \\ & - [(M_o - V_o d_o + z_r^{II}) g_o + (m_u - \mathfrak{B}_u d_u) g_u] = (e^{II} - N_p) \omega \cdot g_o. \end{aligned}$$

Durch Subtraction der zweiten von der ersten und Zusammenfassung nach  $g_o$  und  $g_u$  erhält man

$$g_o \{ 2 (M_o - m_o) - 2 (V_o - \mathfrak{B}_o) d_o + (z_l - z_r)^I - (z_l - z_r)^{II} - (e^I - e^{II}) \omega g_o \} = g_u \{ 2 (M_u - m_u) - 2 (V_u - \mathfrak{B}_u) d_u \}.$$

Hieraus ergibt sich ein Ausdruck für  $g_u/g_o$ , aus dem folgt:

$$(4) \quad \frac{g_u - g_o}{g_u + g_o} = \frac{2 [M_o - M_u - m_o + m_u - (V_o - \mathfrak{B}_o) d_o + (V_u - \mathfrak{B}_u) d_u] + (z_l - z_r)^I - (z_l - z_r)^{II} - (e^I - e^{II}) \omega}{2 (M_o + M_u - m_o - m_u)}.$$

Im Nenner sind wieder, wie in Gleichung (1), sehr kleine Beträge gegen die grossen Massen vernachlässigt worden; im Zähler dagegen heben sich die grossen Massen zum grössten Theile auf, es ist aber zur Bestimmung ihrer kleinen Differenzen die Kenntniss ihrer Grösse bis auf denselben Grad von Genauigkeit nothwendig, den wir von der Wägung selbst verlangen, d. h. 0,01 mg auf 1 kg; bis auf einen so kleinen Betrag bleibt aber die Masse vergoldeter Kupferkugeln, zumal bei der Benutzung unter unseren Verhältnissen nicht constant.

Macht man aber nach Schluss der eben betrachteten Wägungsreihe eine Vertauschung der beiden Vollkugeln untereinander und der beiden Hohlkugeln untereinander, also eine Vertauschung schräg über Kreuz, d. h. zwischen links oben und rechts unten, sowie zwischen rechts oben und links unten, und stellt dann frühestens am nächsten Tage, nachdem sich die Temperaturen ausgeglichen haben, eine ebensolche Wägungsreihe mit horizontaler Vertauschung an, so kann man durch Vereinigung der Resultate die grossen Massen im Zähler der letzten Gleichung eliminiren. Vorausgesetzt ist dabei nur, dass sich dieselben zwischen beiden Tagen nicht um 0,01 verändert haben; z. B. sind zwei Reihen nicht combinirbar, wenn zwischen beiden die Gewichtskugeln angefasst oder gereinigt worden sind.

Aus der zweiten Wägungsreihe erhalten wir nun eine ganz ebensolche Gleichung für  $(g_u - g_o)/(g_u + g_o)$ , wir wollen die auf diese Reihe bezüglichen Grössen mit einem Strich bezeichnen; dann ist:

$$(4') \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{g_u - g_o}{g_u + g_o} = \frac{2 [M_o' - M_u' - m_o' + m_u' - (V_o' - \mathfrak{B}_o') d_o' + (V_u' - \mathfrak{B}_u') d_u'] + (z_l - z_r)^{I'} - (z_l - z_r)^{II'} - (e^{I'} - e^{II'}) \omega'}{2 (M_o' + M_u' - m_o' - m_u')} \end{array} \right.$$

Wegen der zwischen beiden Tagen vorgenommenen Kreuzvertauschung gelten aber folgende Identitäten:

$$M_o' \equiv M_u, \quad M_u' \equiv M_o, \quad m_o' \equiv m_u, \quad m_u' \equiv m_o^1)$$

und man erkennt daraus sofort, dass sich bei einer Addition der aus beiden Reihen abgeleiteten Gleichungen die grossen Massen im Zähler wegheben; die Nenner sind identisch, und man erhält unter Benutzung des Factors (2) folgenden Ausdruck:

$$(5) \quad g_u - g_o = 0,05180 \left\{ \begin{aligned} &[-(V_o - \mathfrak{B}_o)d_o + (V_u - \mathfrak{B}_u)d_u] \\ &+ \frac{1}{2}[(z_i - z_r)^I - (z_i - z_r)^{II} - (e^I - e^{II})\omega] \\ &+ [-(V_o' - \mathfrak{B}_o')d_o' + (V_u' - \mathfrak{B}_u')d_u'] \\ &+ \frac{1}{2}[(z_i - z_r)^{I'} - (z_i - z_r)^{II'} - (e^{I'} - e^{II'})\omega'] \end{aligned} \right.$$

Wie man sieht, gehen die auf beide Wägungsreihen bezüglichen Grössen getrennt von einander und in ganz gleicher Form in das Resultat ein, sodass man aus jeder einzelnen Wägungsreihe die zur Bildung des Zählers von  $g_u - g_o$  nöthigen Ausdrücke getrennt berechnen kann. Der eine Ausdruck, den wir mit  $\alpha$  bezeichnen, ergibt sich direct aus den Daten der Wägung, und lautet:

$$\alpha = \frac{1}{2}[(z_i - z_r)^I - (z_i - z_r)^{II} - (e^I - e^{II}) \cdot \omega],$$

der andere enthält den durch die kleinen Ungleichheiten der Volumina bedingten Luftauftrieb und werde bezeichnet mit:

$$\Phi = -(V_o - \mathfrak{B}_o)d_o + (V_u - \mathfrak{B}_u)d_u.$$

Man kann dann den Zähler von  $g_u - g_o$  stets zusammensetzen aus  $\alpha + \alpha' + \Phi + \Phi'$ , und diese Summe ist wieder (wie oben der Zähler der Gleichung (1) die doppelte Abnahme des Gewichtes eines Kilogramms für die betreffende Höhendifferenz.

### C. Bestimmung der Dichtigkeit der Luft.

Beide auseinandergesetzte Methoden verlangen die Kenntniss der Luftdichte am Orte der oberen und unteren Waagschalen bis auf 1 Procent; die vorkommenden Volumendifferenzen unserer Kugeln betragen nämlich etwas weniger als 1 cm, und 0.01 mg wird verlangt.

1) Für die Volumina gelten solche Identitäten nicht wegen der veränderten Temperaturen.



Zur Ermittlung der Luftdichte verwenden wir eine Methode der directen Bestimmung des Gewichtes der verdrängten Luft durch Wägung. Das Princip ist die Messung des Gewichtsverlustes eines Körpers von bekannter Masse und bekanntem Volumen durch den Auftrieb in der Luft;<sup>1)</sup> die Ausführung dieses Principes war ursprünglich in ganz anderer Form geplant, als sie jetzt wirklich geschieht. — Es werden dabei ausser den beiden geschlossenen Hohlkugeln noch die zwei oben schon beschriebenen durchbrochenen Hohlkugeln gebraucht, welche in Luft scheinbar dasselbe Gewicht, wie jene zeigen, dagegen nur das geringe Volumen ihrer Wandungen besitzen. Die Massen dieser durchbrochenen Kugeln wollen wir durch  $\mu$ , das Volumen durch  $v$  charakterisiren.

Um nun  $d_o$  zu bestimmen, macht man mit einer geschlossenen und einer durchbrochenen Hohlkugel eine Doppelwägung auf den oberen Schalen:

I. Links  $\mu_o + z_l^I$ , rechts  $m_o + z_r^I$ , Einstellung  $e^I$

II. „  $m_o + z_l^{II}$ , „  $\mu_o + z_r^{II}$ , „  $e^{II}$ .

Daraus folgen die beiden Gleichungen:

$$(\mu_o - v_o d_o + z_l^I) - (m_o - \mathfrak{B}_o d_o + z_r^I) = (e^I - Np) \omega$$

$$(m_o - \mathfrak{B}_o d_o + z_l^{II}) - (\mu_o - v_o d_o + z_r^{II}) = (e^{II} - Np) \omega$$

und nach Elimination von  $Np$ :

$$2(\mu_o - m_o) + 2(\mathfrak{B}_o - v_o)d_o + (z_l - z_r)^I - (z_l - z_r)^{II} = (e^I - e^{II})\omega$$

schliesslich:

$$d_o = \frac{(m_o - \mu_o) - \frac{1}{2}[(z_l - z_r)^I - (z_l - z_r)^{II}] - (e^I - e^{II})\omega}{\mathfrak{B}_o - v_o}$$

Ebenso kann auf den unteren Schalen durch das andere Hohlkugelpaar  $m_u$  und  $\mu_u$  die Luftdichte  $d_u$  gefunden werden. Die auf diese Weise gewonnene Bestimmung ist genauer, als für unsere Zwecke nöthig, denn es ist leicht, sowohl die etwas über 100 ccm betragende Volumdifferenz im Nenner als auch die im Zähler vorkommende Massendifferenz genauer als auf 1 Proc. zu bestimmen.

Ungefähr dieselbe Genauigkeit liefert die Berechnung der

1) F. Richarz, Verh. d. physik. Ges. z. Berlin. 25. Juni 1886; p. 88.

Luftdichte aus Luftdruck, Temperatur und Feuchtigkeit nach der Formel:

$$d = 1,293 \cdot \frac{b - \frac{3}{8}e}{(1 + 0,00367 \vartheta) \cdot 760} \frac{\text{mg}}{\text{ccm}}$$

wo  $b$  den Barometerstand im mm Hg,  $\vartheta$  die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet, und  $\frac{3}{8}e$  mit dem relativen Feuchtigkeitsgehalt von  $w$  Procent zusammenhängt durch die im Bereich der bei uns vorkommenden Temperaturen richtige Formel

$$\frac{3}{8}e = 0,367 \cdot (1 + 0,0037 [\vartheta - 10]) \cdot (9,4 + 0,6 [\vartheta - 10]) \cdot \frac{w}{100}.$$

Zur schnellen Berechnung von  $d$  aus  $b$ ,  $\vartheta$ ,  $w$  haben wir uns Tabellen hergestellt.

Der Barometerstand wird im Beobachtungsraum an einem Fues'schen Normalbarometer abgelesen, auf  $0^0$  reducirt und auf die verschiedenen Höhen der oberen und unteren Schalen hin corrigirt, das Vacuum des Barometers ist von Zeit zu Zeit geprüft worden und stets ausreichend gefunden worden. Die Correctionen der beiden Thermometer sind auf der Kaiserlichen Normalaichungscommission festgestellt worden, ausserdem sind vor kurzem beide unter einander verglichen worden und das eine von ihnen einer neuen Eispunktbestimmung und Vergleichung mit einem neubestimmten Normalthermometer der Kaiserlichen Normalaichungscommission unterzogen worden. Für die beiden Pfister'schen Haarhygrometer sind durch zweimaligen Vergleich mit einem Alluard'schen Condensationshygrometer und Bestimmung des Punktes  $w = 100$  die Correctionen festgestellt worden.

Da die beiden Methoden der Bestimmung der Luftdichte anfänglich stets vortreffliche Uebereinstimmung zeigten, wurden die zeitraubenden Luftwägungen unterlassen und nur von Zeit zu Zeit als Controle ausgeführt. Dabei stellte sich aber mit der Zeit eine Differenz in den Resultaten heraus, die schon seit zwei Jahren die constante Grösse von etwa 1 Proc. aufweist, und sich bei  $d_o$  wie bei  $d_u$  in ganz gleicher Weise zeigt, deshalb aber auch unsere Resultate nicht alteriren kann, wie eine Betrachtung des Ausdruckes  $\Phi + \Psi$  lehrt. Die Ursache dieser Differenz aufzudecken ist uns nicht gelungen; die Neubestimmungen der meteorologischen Instrumente und der Constanten der Hohlkugeln haben keine Erklärung gebracht; auch

der Anwesenheit von Bestandtheilen in der Luft, welche in der meteorologischen Formel für  $d$  nicht berücksichtigt sind, konnten wir die Schuld nicht zuschreiben. Wir dachten dabei zunächst an die Möglichkeit eines abnorm hohen Kohlensäuregehaltes der Luft in unserm allseitig mit Blech ausgekleideten Raume; aber derselbe ergab sich doch nur zu 0,1 Proc. Weiter richtete sich unser Verdacht gegen den Dampf des Kamphers, den wir mit Erfolg zur Vertreibung von Motten, Mücken und andere Insecten benutzt hatten. Wir bestimmten die Dampfspannung des gesättigten Kampherdampfes und fanden dieselbe bei etwa  $10^{\circ}$  C. gleich 1 mm Hg, ein Werth, welcher bei dem hohen Moleculargewichte des Kamphers in der That eine Vermehrung der Luftdichte um die gefundene Grösse hätte erklären können. Aber auch nach Entfernung des Kampherdampfes durch Ventilation blieb die Differenz bestehen.

Dieselbe ist leider bis jetzt unerklärt; aber sie beeinflusst wie oben erwähnt, unsere Resultate nicht.

#### D. Einzelheiten der Ausführung.

Ueber die praktische Ausführung der einzelnen Wägungsreihen ist noch zu bemerken, dass die im Vorangehenden durch I. und II. bezeichneten Wägungen in abwechselnder Reihenfolge mehrfach wiederholt wurden, meist fünf Wägungen an jedem Tage, wobei I = III = V und II = IV; durch Nehmen des Mittels aus den gleichbedeutenden Einstellungen wurden langsame Wanderungen eliminirt, und der in der vorstehenden Theorie mit  $e^I - e^{II}$  bezeichnete Werth ist in Wahrheit

$$\frac{1}{5}\{[\frac{1}{2}(e^I + e^{III}) - e^{II}] + [e^{III} - \frac{1}{2}(e^{II} + e^{IV})] + [\frac{1}{2}(e^{III} + e^V) - e^{IV}]\}.$$

Der Werth eines Scalentheiles in Milligrammen ( $\omega$ ) oder sein reciproker Werth, die Empfindlichkeit, wurde durch Veränderung der Gewichtszulage um 0,8 mg oder 1 mg. bestimmt. Die Einrichtung unserer Wage erlaubt es, die Reitergewichte während des Schwingens aufzusetzen und abzuheben, wodurch die durch das Arretiren verursachten Veränderungen in der Einstellung der Wage vermieden und sehr gut übereinstimmende Werthe der Empfindlichkeit erzielt werden. Aber eine ziemlich schnell verlaufende elastische Nachwirkung in den Schneiden

bewirkt, dass die Wage nach Abheben der Zulage nicht auf ihre vorige Einstellung zurückgeht, vermuthlich auch nach dem Auflegen nicht vollkommen in die neue Stellung einrückt. So zeigt sich denn die so bestimmte Empfindlichkeit stets 5—10 Proc. kleiner als diejenige, welche durch Aenderung der Zulage mit zwischenliegendem Arretiren gewonnen wird. Letztere ist aber die für die Ausrechnung der Wägungsreihe maassgebende Grösse.

Eine einzelne der Wägungen I, II... V besteht daher bei uns aus einer Reihe von Einstellungen (je nach dem Zustand der Wage fünf bis sieben) mit zwischenliegendem Arretiren und Aufsetzen oder Abheben des zur Empfindlichkeitsbestimmung verwendeten Reiters. Aus den alternirenden Einstellungen erhält man so täglich mindestens 15 Werthe der Empfindlichkeit, deren Mittel  $\omega$  ergibt.

Es ist wegen der elastischen Nachwirkungen in der Schneide vortheilhaft, die beiden vorkommenden Einstellungen möglichst symmetrisch zur arretirten Stellung der Wage zu wählen, wie auch  $e^{\text{II}}$  möglichst nahe an  $e^{\text{I}}$  zu bringen. Letzteres hat noch den Vortheil, dass dann ein Fehler von  $\omega$  den geringsten Einfluss hat.

#### V. Resultate.

Im September 1890 glaubten wir alle Vorbereitungen für den Beginn der definitiven Wägungen getroffen zu haben und hofften auf eine genügende Uebereinstimmung derselben. In dieser Erwartung sahen wir uns aber zunächst noch getäuscht; es stellte sich bis zum August 1891 noch eine Reihe der im Capitel „Wage“ besprochenen Fehlerquellen heraus; auch functionirte bis dahin der automatische Vertauschungsmechanismus noch nicht tadellos, sodass das Innere des Zinkkastens allzu oft betreten werden musste: allzu oft, in Anbetracht der hohen Anforderungen, die an die Constanz der Temperatur zu stellen waren, die wir damals aber noch nicht genügend würdigten. Im October 1891, zur Zeit des sommerlichen Temperaturmaximums, welches in unserm Raume so verspätet eintritt, gelang es zuerst, eine Reihe hinreichend übereinstimmender Wägungen zu erhalten. Im November konnten wir zum ersten Male die Zeit der Temperaturgleichheit oben

und unten zu Wägungen mit Verticalvertauschung benutzen. Diese zeigten uns in auffallendster Weise den grossen Einfluss, den Temperaturdifferenzen schon von einigen Hundertel Grad zwischen Gewichtskugeln und umgebender Luft auf die Wägungen ausüben. Ist die Temperatur oben etwas höher als unten, so erzeugt nach der Verticalvertauschung die von oben nach unten transportirte massive Kugel um sich einen aufsteigenden Luftstrom und erscheint zu leicht; die von unten nach oben transportirte erzeugt einen absteigenden Luftstrom und erscheint zu schwer; die Abnahme des Gewichts mit der Höhe ergibt sich also zu klein. Die Hohlkugeln spielen bei dieser Störung keine Rolle, da ihre Temperatur sich ausserordentlich viel schneller ausgleicht. Ist umgekehrt die Temperatur oben etwas niedriger als unten, so erscheint die Abnahme des Gewichts mit der Höhe zu gross. Dies war im November und December 1891 aufs deutlichste zu erkennen.

In dieser und der nächstfolgenden Zeit wurde eine Anzahl von Beobachtungsreihen unter Bedingungen angestellt, deren Ungünstigkeit wir erst später zu übersehen im Stande waren. Ende Februar 1892 trat ein so rapider Abfall der Temperatur ein, dass wir zur Herstellung des oben erwähnten zweiten Systems von Bretterverschlügen mit Sägespänefüllung schritten. Im März und April waren Temperaturverhältnisse und Zustand der Wage andauernd günstig. Im Mai wurde der letztere allmählich schlechter, wie hinterher gefunden wurde in Folge von Staub und Schlottern der Arretirung; da aber die Zeit der Temperaturgleichheit oben und unten nahe bevorstand, wollten wir die Wage nicht auseinandernehmen. Ende Mai und Anfang Juni trat die Temperaturgleichheit ein und wir konnten Wägungen mit Verticalvertauschung anstellen.

In diesem Wechsel der Verhältnisse von September 1890 bis Juni 1892 ist es uns gelungen, 24 Werthe der Abnahme der Schwere mit der Höhe aus Wägungsreihen mit Horizontalvertauschung und zwei aus solchen mit Verticalvertauschung unter guten Temperaturverhältnissen und bei befriedigendem Zustande der Waage zu erhalten. Für die Wägungen bei ungenügender Temperaturconstanz oder mangelhaftem Zustande

der Waage ergeben sich ferner 26 Werthe aus Reihen mit Horizontalvertauschung und 7 Werthe aus Reihen mit Verticalvertauschung. Wir haben keinen Grund, bei diesen minderwerthigen Beobachtungen das Vorhandensein einer einseitig wirkenden Fehlerquelle anzunehmen; dieselben sollen daher ebenfalls angegeben und berücksichtigt werden.

Aus den drei Gruppen von Bestimmungen ergeben sich für die doppelte Gewichtsabnahme eines Kilogramms bei einer Höhendifferenz von 2,26 m folgende Werthe, ausgedrückt in Milligrammgewicht:

Sieben minderwerthige Bestimmungen aus Wägungen mit Verticalvertauschung liefern:

$$1,2624 \pm 0,0299$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmung von  $\pm 0,0792$ ;

26 minderwerthige Bestimmungen aus Wägungen mit Horizontalvertauschung liefern:

$$1,2465 \pm 0,0055$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmung von  $\pm 0,0283$ ;

26 Bestimmungen unter guten Verhältnissen, darunter 24 aus Wägungen mit Horizontalvertauschung, zwei aus solchen mit Verticalvertauschung geben:

$$1,2610 \pm 0,0021$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmung von  $\pm 0,0105$ .

Die Vereinigung der drei Gruppenmittel nach Maassgabe ihrer wahrscheinlichen Fehler zu einem Gesamtmittel gibt

$$1,2592 \pm 0,0020.$$

Dieses ist der Werth des Zählers von Gleichung (1) oder (5); durch Multiplication mit dem auf p. 572 berechneten Factor (2) folgt daraus die Differenz der Schwere am Orte der oberen und unteren Waageschalen

$$g_u - g_o = 0,06523 \frac{m}{sec^2}.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Erde eine Kugel vom Halbmesser  $R$  sei und in concentrischen Schichten gleiche Dichtigkeit habe, würde für äussere Punkte die variable Beschleunigung  $g$  dem Quadrate der Entfernung  $r$  vom Erdmittelpunkte umgekehrt proportional sein:

$$g = \frac{A}{r^2} \quad \text{und also} \quad dg = -\frac{2A}{r^3} dr,$$

woraus

$$g_u - g_o = \frac{2g}{R} h,$$

wo  $h$  die Höhendifferenz sei. Nun ist

$$h = 2,26 \text{ m}; \quad g = 9,813 \frac{\text{m}}{\text{sec}^2}; \quad R = 6366200 \text{ m.}$$

Mithin

$$g_u - g_o \text{ (ber.)} = 0,0697 \frac{\text{m}}{\text{sec}^2}.$$

Der beobachtete Werth ist also erheblich kleiner als der berechnete. Eine Abweichung in demselben Sinne haben auch bei den früheren Bestimmungen der Abnahme der Schwere mit der Höhe Jolly<sup>1)</sup> und Hr. Thiesen<sup>2)</sup> gefunden. Bei unseren Versuchen war aber auch die Voraussetzung der theoretischen Berechnung, dass man sich ausserhalb der Erde befinde, durchaus nicht erfüllt; die zwischen dem Niveau der oberen und dem der unteren Schalen befindlichen Theile der Gewölbe und der Erdmassen des Bastions müssen durch ihre Gravitationswirkung die Differenz der Schwere zwischen den unteren und oberen Schalen ganz erheblich vermindern. Uebrigens kann im allgemeinen jene Abweichung des beobachteten und berechneten Werthes von  $g_u - g_o$  auch darin ihre Ursache haben, dass unterhalb des Beobachtungsortes sich Schichten des Erdkörpers von abnorm geringer Dichtigkeit befinden.

1) Ph. v. Jolly, Abh. der Münch. Akad. **13**. (1) p. 155. 1878; **14**. (2) p. 1. 1883; Wied. Ann. **14**. p. 331. 1881.

2) Thiesen, Détermination de la variation de la pesanteur avec la hauteur. Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et mesures. **7**. 1890.



Nach Abschluss der im vorstehenden beschriebenen Versuche ist im August und September vorigen Jahres (1892) der Bleiklotz ohne störenden Zwischenfall aufgebaut worden; die dabei auftretenden technischen Schwierigkeiten haben sich gut überwinden lassen. Wir haben bereits eine Reihe von Messungen der Attraction gemacht, und wenn keine unvorhergesehenen neuen Hindernisse auftreten, ist die glatte Durchführung der Untersuchung nunmehr gesichert.

12. *Ueber ein Gesetz der Kerzenflammen;  
von P. Glan.*

Eine genaue Ausmessung der Gestalt der Kerzenflammen ist, so viel mir bekannt geworden ist, noch nicht ausgeführt worden. Ich habe sie ausgeführt und zugleich das Volumen des leuchtenden Theiles derselben bestimmt, um einen von mir vermutheten Zusammenhang zwischen dem Rauminhalt einer Kerzenflamme und ihrer Leuchtkraft zu constatiren. Man unterscheidet leicht folgende Theile an einer solchen Flamme. Unten ist sie von einem schmalen hellblauen Rand umsäumt; über ihm liegt ein dunkler Raum, der den Docht umgibt und nach oben spitz zuläuft. Er bildet einen abgestumpften Kegel und ist von einem schmalen, weissleuchtenden Mantel umgeben, der sich nach unten zuspitzt. Der oben stark leuchtende Theil der Flamme über dem dunklen Raum spitzt sich nach oben kegelförmig zu.

Um die Gestalt der Flamme genauer zu bestimmen, stellte ich den verticalen Theil eines rechtwinkelig eingebogenen, hölzernen Metermaassstabes so hinter ihr auf, dass die Flamme seine Theilung nur theilweise verdeckte, die Theilstriche derselben zum Theil neben der Flamme sichtbar waren. Der horizontale Theil des Maassstabes lag auf dem Tische fest auf und wurde einfach durch die Blätter eines mit dem Rücken nach oben darüber gesetzten, einmal zusammengepressten Buches in seiner Lage erhalten. An diesem Maassstabe liess sich die Höhe der ganzen Flamme und ihrer einzelnen Theile ermitteln. Um die Breite der Flamme an den verschiedenen Stellen genau zu bestimmen, nahm ich einen Cirkel und stellte seine Spitzen auf die Ränder der Flamme ein, zuerst in der Höhe der oberen Grenze des dunklen Kerns, dann ein und zwei Centimeter über und unter ihr und an der unteren Grenze des leuchtenden Mantels des Kerns. In derselben Weise wurde auch die Breite des dunklen Kerns ein und zwei Centimeter unter seiner oberen Grenze und an seiner unteren Grenze gemessen. Der Abstand der Cirkelspitzen wurde nach

jeder Einstellung auf dem Maassstab bestimmt. Danach ergab sich die Gestalt der Flamme einer Walratkerze, von  $\frac{1}{12}$  kg Gewicht und 7,15 cm Umfang, im Durchschnitt so, wie es in der Figur dargestellt ist. Es genügte die Breite der Flamme in Abständen von einem Centimeter zu messen, da die Aenderung der Breite nur sehr allmählig erfolgt. Diese Messungen ergaben aber deutlich, dass die Abweichung der Flammengestalt von der reinen Kegelform nicht unerheblich ist.

Die Gestalt der Flamme bildet nicht genau einen Rotationskörper, weil der Docht sich meist oben nach einer Seite biegt und mit rothglühender Spitze in den äusseren Saum der Flamme hineinragt. Ein Querschnitt der Flamme durch die Krümmungsebene des Dochtes hat deshalb eine etwas andere Form als einer senkrecht zu jener Ebene. Aber die Unterschiede sind nicht gross. In bestimmter Höhe über dem Dochte wurde meist die Breite in verschiedenen Querschnitten gemessen, und das Mittel dieser Werthe der Zeichnung und Volumenbestimmung der Kerzenflammen zu Grunde gelegt. Die Mittel sind aus 5—6 Einzelmessungen genommen, zu deren jede die Kerze im allgemeinen von neuem angezündet ward.

Die Zeichnung stellt die Flamme der Walratkerze in natürlicher Grösse dar, wenn die Spitze des Dochtes rothglühend in ihren äusseren Saum ragt. In diesem Zustande erhält sie sich am beständigsten. In ihren untern schwach hellblau leuchtenden Theil erstreckt sich spitz der weisstrahlende Mantel des dunklen Raumes, auf den sich der durchweg hellblendende obere, kegelförmige Theil der Flamme aufsetzt. Die Breite des angebrannten Dochtes war 3 mm, seine Dicke 2 mm. Im nichtangebrannten Zustande war er 4 mm breit und 2 mm dick.

Von ähnlicher Gestalt ergab sich die äussere Form aller Kerzenflammen, die ich untersuchte. Ich prüfte vier Stearinkerzen von Motard, von grossem Umfange, mittlerer Grösse und sehr dünne, eine Paraffinkerze und einen Wachsstock



Flamme einer Walratkerze von  $\frac{1}{12}$  kg Gewicht und 7,15 cm Umfang, in natürlicher Grösse.

von Motard. In der Breite entsprechender Stellen, also immer gleich hoch über oder unter der oberen Grenze des dunklen Raumes, unterscheiden sich diese verschiedenen Flammen höchstens um  $1\frac{1}{2}$  mm. Dagegen ändert sich die Höhe des oberen leuchtenden, kegelförmigen Theiles über dem dunklen Kern von der grössten zur kleinsten Flamme um fast 1 cm. Auch die Länge des leuchtenden Mantels um den dunklen Raum zeigt bei verschiedenen Kerzenflammen entsprechende Veränderungen. Die Breite der oberen Grenze des dunklen Kerns war bei den sieben Kerzen verschiedener Form oder Masse, die ich untersuchte, wenig von  $\frac{1}{4}$  cm verschieden. Sie ist wenig anders, wie die Breite des brennenden Dochtes, welche 1,85 mm bei dem Wachsstock und 3 mm bei der Walrathkerze betrug. Die Dochtbreiten der anderen Kerzen lagen zwischen diesen Werthen.

Untersucht habe ich eine *Walrathkerze* von 7,15 cm Umfang, deren Docht nach dem Anbrennen 3 mm breit und 2 mm dick war, ferner vier *Stearinkerzen* von Motard; die stärkste hatte einen Umfang von 8,01 cm und einen Docht von 2 mm Breite und 1,25 mm Dicke nach dem Anzünden, die folgende hatte einen Umfang von 6,49 cm, ihr Docht war 2 mm breit, 1,15 mm dick nach dem Anbrennen. Die dritte Stearinkerze hatte einen Umfang von 5,88 cm, ihr Docht, nach dem Auslöschen der Flamme gemessen, war 1,9 mm breit und von derselben Dicke, wie der Docht der vorigen Kerze, und die kleinste untersuchte Stearinkerze war von 5,05 cm Umfang, mit einem Docht von 2 mm Breite und 1 mm Dicke nach dem Anbrennen. Dann habe ich eine *Paraffinkerze* von 7,26 cm Umfang der Untersuchung unterworfen, deren Docht nach dem Anzünden 2,33 mm breit und 1,67 mm dick war, und endlich einen *Wachsstock* von Motard von 3,25 cm Umfang mit einem Docht von 1,85 mm Breite und 1,75 mm Dicke nach dem Anbrennen. Der weisse Docht an der Spitze vor dem ersten Anzünden der Kerzen gemessen, war meist breiter als nach dem Auslöschen der Flamme der schwarzgebrannten. Der Unterschied stieg bei der einen Stearinkerze bis auf 1,5 mm. Ähnliche Unterschiede bis zu 1,2 mm ergaben sich auch im ersten Fall in der Dicke.

Die Leuchtkraft aller dieser Kerzen habe ich nach der

Stabdoppelschattenmethode verglichen und zwar verglich ich sie alle mit der Walratkerze. Ihre Flamme ist am wenigstens veränderlich. Wird sie vor dem Lufthauch geschützt und ragt die Spitze ihres Doctes rothglühend in den äusseren Flammensaum, so ist sie sehr beständig und sehr wenig unterscheiden sich verschiedene Kerzen derselben Art. Es ergab sich

## Leuchtkraft.

Stearinkerze von Motard	(8,01 cm U.)	= 0,9678
" " "	(6,49 " " )	= 0,753
" " "	(5,88 " " )	= 0,810
" " "	(5,05 " " )	= 0,6688
Paraffinkerze	(7,26 " " )	= 0,9116
Wachstock von Motard	(3,25 " " )	= 0,9810
Walratkerze	(7,15 " " )	= 1

Diese Bestimmungen gelten, wenn die Dochtspitzen rothglühend im äusseren Flammensaume erscheinen. Beim Wachstock gilt sie für die grösste Flammenhöhe, welche sich mit einiger Beständigkeit erhält. Ein Blick auf die vorigen Zahlen lehrt, dass der Umfang nicht maassgebend ist für die Grösse der Leuchtkraft einer Kerze, selbst nicht für Kerzen aus demselben Material, selbst nicht, wenn sie fast gleiche Dochte haben. Denn die Stearinkerze von 5,88 cm Umfang hat grössere Leuchtkraft als die von 6,49 cm Umfang, obwohl beide Kerzen fast gleiche Dochte haben.

Bei solchen Kerzen, wie die beiden letzteren sollte man aber vermuthen, dass sich die glühenden Kohlentheilchen in den leuchtenden Theilen ihrer Flammen in gleicher Weise bilden und dann müsste im wesentlichen der Unterschied der Leuchtkraft ihrer Flammen durch denjenigen ihres Volumens bedingt sein. Ich will jetzt die Volumina der untersuchten Flammen bestimmen, das heisst diejenigen ihrer weissleuchtenden Theile, denen sie fast ausschliesslich ihre Leuchtkraft verdanken. Durch die Messungen der Flammenbreiten in 1 cm Abstand, Breiten, wie sie durch die punktirten Linien der Zeichnung für die Flamme der Walratkerze dargestellt sind, zerfällt der Theil über dem dunklen Kern in abgestumpfte Kegel, deren Rauminhalt durch ihr Höhe und die Flammenbreiten an ihrer oberen und unteren Grenze bestimmt wird. Das übrigbleibende Stück an der Spitze der Flamme bildet einen Kegel, dessen Volumen durch seine Höhe und die Flam-

menbreite an seiner Basis gegeben ist. Der untere leuchtende Theil der Flamme von der oberen Grenze des dunklen Innenraumes an kann als der Unterschied des dunklen Kerns und des durchweg leuchtend gedachten untern Theils der Flamme angesehen werden, welcher letzterer sich dann von der oberen Grenze des dunklen Flammenkerns bis zu den unteren Spitzen des leuchtenden Theils der Flamme erstreckt, in der Zeichnung also bis zur untersten punktierten Linie. Der ganze untere Theil lässt sich mit ausreichender Genauigkeit aus abgestumpften Kegeln zusammensetzen, der innere dunkle Kern ist gleichfalls ein solcher, beide lassen sich danach aus den Messungen der Flammenbreite in verschiedener Höhe ihrem Volumen nach berechnen und ihr Unterschied ergibt dann den Rauminhalt des weissleuchtenden Mantels des dunklen Raumes. Für den ganzen Rauminhalt der Flamme, soweit sie leuchten, ergab sich danach folgendes:

Volumen der Kerzenflammen.

	Walratkerze = 0,7035 ccm
Stearinkerzen von Motard (8,01 cm U.)	= 0,6829 "
" " " (6,49 " " )	= 0,5105 "
" " " (5,88 " " )	= 0,5713 "
" " " (5,05 " " )	= 0,4717 "
	Paraffinkerze = 0,6205 "
Wachstock von Motard	= 0,6806 "

Diese Volumina entsprechen den Grössen und Zuständen der Flammen, welchen die zuvor angegebenen Leuchtkräfte derselben zugehören.

Dass die Leuchtkraft in keinem einfachen Verhältniss zum Kerzenumfang steht, selbst nicht bei Kerzen aus demselben Material, zeigt die vorige Tabelle über die Leuchtkraft deutlich. Denn die Stearinkerze von 6,49 cm Umfang hat eine geringere Leuchtkraft als die von 5,88 cm Umfang, die letztere aber wieder eine grössere als die von 5,05 cm Umfang.

Auch die Flammenhöhe hat keine einfache Beziehung zur Leuchtkraft. Ich gebe sie im Folgenden für die ganze Flamme von der oberen Spitze bis zu dem unteren Rande des Mantels des dunklen Kerns, sie ist mit *g* bezeichnet, und dann auch noch die Höhe des oberen Theiles allein von der oberen Grenze des dunklen Raumes bis zur Flammenspitze, sie ist durch *h* bezeichnet, wie sie sich im Mittel der Mes-

sungen ergaben, für einige der untersuchten Kerzenflammen. Für die Stearinkerze von 8,01 cm Umfang war  $g = 5,517$  cm, und für die von 5,88 cm Umfang ergab sich  $g = 5,216$  cm. Das Verhältniss dieser mittleren Flammenhöhe ist 1,058, dasjenige der entsprechenden Leuchtkräfte aber 1,195 und diese beiden Zahlen unterscheiden sich vielmehr als nach den Beobachtungsfehlern zulässig wäre.

Auch zwischen den Höhen  $h$  der oberen Flammentheile und den Leuchtkräften besteht kein einfaches Verhältniss, denn das Verhältniss der ersteren ist bei den eben erwähnten beiden Stearinkerzen  $3,017 : 2,216 = 1,361$ , welches ebenfalls viel zu sehr von demjenigen der Leuchtkräfte abweicht.

Jetzt wollen wir die Flammenvolumina mit den Leuchtkräften vergleichen. Ich werde das Verhältniss der ersteren zu dem Volumen der Walratkerze angeben, mit deren Leuchtkraft auch diejenigen der anderen Kerzen verglichen ist. Ich gebe hier diese *Volumenverhältnisse* und die der *Leuchtkräfte* und den Unterschied beider. Es bezeichne  $v'$  das Volumen des hellleuchtenden Theiles der Flamme der Walratkerze und  $v$  dasjenige einer anderen Kerze,  $i'$  und  $i$  die entsprechenden Leuchtkräfte, ferner  $\Delta$  den Unterschied beider, so ergibt sich:

	$v/v'$	$i/i'$	$\Delta$
Stearinkerze (8,01 cm U.)	0,9706	0,9678	+ 0,0028
"    (6,49 " " )	0,7257	0,753	- 0,0273
"    (5,88 " " )	0,8119	0,810	+ 0,0019
"    (5,05 " " )	0,6704	0,6688	+ 0,0016
Paraffinkerze	0,8819	0,9116	- 0,0279
Wachsstock	0,9673	0,9810	- 0,0137

Die Leuchtkräfte der untersuchten Kerzen verhalten sich danach fast wie die Volumina der hellleuchtenden Theile ihrer Flammen. *Gleich grosse Raumtheile der Flamme verschiedener Kerzen strahlen gleich viel Licht aus.*

Aus den zuvor angegebenen Leuchtkräften und Volumina der Flamme berechnet sich nach diesem Gesetz als *wahrscheinlichster Werth der Leuchtkraft eines Cubikcentimeters einer Kerzenflamme*, ausgedrückt durch die mittlere Leuchtkraft einer Walratkerze von 0,7035 ccm Flammenvolumen, die man als Lichteinheit nehmen kann, *der Werth 1,4352.*



Wenn man mit diesem Werth aus dem Volumen der Flammen ihre Leuchtkraft mit Hülfe des obigen Gesetzes berechnet und mit der beobachteten vergleicht, findet man Folgendes:

Leuchtkraft.

	ber.	beob.	$\Delta$
Stearinkerze (8,01 cm U.)	0,9801	0,9678	+ 0,0123
" (6,49 " " )	0,7327	0,7530	- 0,0203
" (5,88 " " )	0,8199	0,8100	+ 0,0099
" (5,05 " " )	0,6770	0,6688	+ 0,0082
Paraffinkerze	0,8906	0,9116	- 0,0210
Wachsstock	0,9768	0,9810	- 0,0042
Walratkerze	1,0096	1,0000	+ 0,0096

Die Leuchtkräfte von Kerzenflammen lassen sich danach mit grosser Annäherung mit Hülfe dieses Gesetzes aus ihrem Volumen berechnen. Man braucht also keine zweite Lichtquelle, sondern könnte die Leuchtkraft einer Kerzenflamme allein durch geometrische Ausmessung ihres Volumens vermittels Cirkels und Lineals ermitteln.

Berlin, den 29. December 1893.

13. *Notiz über eine Methode zur  
quantitativen Bestimmung strahlender Wärme;  
von F. Kurlbaum.*

Hr. Ångström hat vor kurzem „Eine electriche Compensationsmethode zur quantitativen Bestimmung strahlender Wärme“<sup>1)</sup> veröffentlicht. Das Princip derselben ist im wesentlichen folgendes. Eine geschwärzte dünne Platinplatte wird bestrahlt und erleidet eine Temperaturerhöhung, dieselbe Temperaturerhöhung kann durch einen electriche Strom, der durch die Platte geschickt wird, hervorgerufen werden. Sind beide Temperaturänderungen gleich, so kann die Grösse der Strahlung in absolutem Maasse durch  $WJ^2C$  ausgedrückt werden, worin  $W$  den Widerstand der Platte,  $J$  den durchgesandten Strom und  $C$  die electrothermische Constante bedeutet.

Dasselbe Princip ist von mir aufgestellt und seine Anwendbarkeit für quantitative Strahlungsmessungen geprüft vgl. „Die Thätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in den Jahren 1891 und 1892, p. 6, veröffentlicht November 1892; ferner „Zeitschrift für Instrumentenkunde“, März 1893, p. 122).

Die Methode der Temperaturmessung, welche Hr. Ångström angewandt hat, unterscheidet sich dagegen von der meinigen sehr wesentlich. Hr. Ångström hat die Temperaturänderung der erwärmten Platinplatte mit einem Thermolement gemessen.

Ich benutze statt der Platinplatte einen sehr dünnen Bolometerstreifen und messe die Temperaturerhöhung durch die Widerstandsänderung. Drei Zweige der Wheatstone'schen Brücke bestehen aus dicken Drähten, während der vierte den Bolometerstreifen enthält. Da das Bolometer durch den Strom erheblich erwärmt wird, so hängt der Widerstand des Bolometerstreifens von der Intensität des Stromes ab, welcher zur Messung des Widerstandes benutzt wird.

1) K. Ångström, Acta Reg. Soc. Ups. Juni 1893.

Zunächst wird der Widerstand  $W_1$  des Bolometerstreifens bei einer Stromstärke  $J_1$  gemessen, dann wird das Bolometer bestrahlt und sein Widerstand  $W_2$  wiederum gemessen. Darauf wird die Strahlungsquelle entfernt und die Stromintensität soweit vergrößert, dass das Bolometer durch die Stromwärme allein wieder den Widerstand  $W_2$  erreicht. Die durch Strahlung erzeugte Wärmemenge ist im absoluten Maasssystem ausgedrückt  $= (W_2 J_2^2 - W_1 J_1^2) C$ , worin  $C$  die electrothermische Constante bedeutet. Es dient also derselbe Strom, welcher den Bolometerstreifen während der Messung seines Widerstandes durchläuft, dazu, den Bolometerstreifen auf eine gewünschte Temperatur zu bringen.

Die Modificationen der Messungsmethode und die Einwände, welche gegen das Princip erhoben werden können, werde ich später bei Veröffentlichung der Resultate erörtern.